

# ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ

Том 335, № 11, 2024 Издается с 1903 г.

BULLETIN OF THE TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY GEO ASSETS ENGINEERING

Volume 335, no. 11, 2024 Published since 1903



# ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

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

# ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ

Том 335, № 11, 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



ISSN (print) – 2500\_1019 ISSN (on\_line) – 2413\_1830

# BULLETIN OF THE TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY GEO ASSETS ENGINEERING

Volume 335, № 11, 2024

Tomsk Polytechnic University Publishing House 2024

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)

#### 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.

© Tomsk Polytechnic University, 2024 www.e

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

СОДЕРЖАНИЕ		CONTENTS
Обоснование и реализация метода управления толщиной слоя в процессе ультразвукового	7	Justification and implementation of the layer thickness control method
распыления Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Генне Д.В.		in ultrasonic spraying Khmelev V.N., Shalunov A.V., Genne D.V.
Увеличение наработки насосных установок водопонижающих скважин посредством использования самоочищающихся фильтров Шишлянников Д.И., Картавцев В.К., Ситников Д.А., Коротков Ю.Г., Иванченко А.А.	19	Increasing the operating time of pumping units of water-reducing wells through the use of self-cleaning filters Shishlyannikov D.I., Kartavtsev V.K., Sitnikov D.A., Korotkov Yu.G., Ivanchenko A.A.
Вариации удельного электрического сопротивления как результат проявления природно-техногенных геодинамических процессов в Горловской впадине Алтае-Саянской складчатой области по данным электротомографии Шалагинов А.Е., Неведрова Н.Н., Шапаренко И.О., Мариненко А.В.	32	Electrical resistivity variations as a result of natural-technogenic seismicity in the Gorlovka depression of the Altai-Sayan folded region according to electrical tomography data Shalaginov A.E., Nevedrova N.N., Shaparenko I.O., Marinenko A.V.
Анализ влияния оребрения внешней поверхности термостабилизатора на эффективность охлаждения грунта Гильманов А.Я., Ким А.С., Шевелёв А.П.	44	Analysis of the effect of the heat stabilizer outer surface finning on soil cooling efficiency Gilmanov A.Ya., Kim A.S., Shevelev A.P.
Современные технологии ремедиации загрязненных тяжелыми металлами донных осадков Ушакова Е.С., Белкин П.А.	54	Modern technologies for remediation of bottom sediments contaminated with heavy metals Ushakova E.S., Belkin P.A.
Загрязнение атмосферного воздуха отходами разработки Ермаковского флюорит-бериллиевого месторождения Плюснин А.М., Гарипова Е.Р., Украинцев А.В., Чернявский М.К., Жамбалова Д.И.	69	Atmospheric air pollution from the Ermakovskoe fluorite-beryllium deposit development waste Plyusnin A.M., Garipova E.R., Ukraintsev A.V., Chernyavskii M.K., Zhambalova D.I.
Porous aggregate developed with the use of coal-containing clays of the Angren field Kamilov Kh.Kh., Shakirov T.T., Muminova N.A., Abdazov D.R.	87	Пористый заполнитель, разработанный с использованием углесодержащей глины Ангренского месторождения Камилов Х.Х., Шакиров Т.Т., Муминова Н.А., Абдазов Д.Р.
Monsoonal effect on sediment grain distribution along the subaqueous Mekong Delta coastal, Vietnam Thanh N.C., An D.T.	104	Влияние муссона на распределение зерна отложений вдоль подводного побережья дельты Меконга, Вьетнам Тхань Н.К., Ан Д.Ч.
Высокоэффективная очистка технологического раствора при получении гидроксида лития способом каустификации Полежаева Н.И., Лунева Т.А., Слащинин Д.Г., Товбис М.С.	112	<b>Highly efficient purification of the process solution</b> when producing lithium hydroxide by caustification Polezhaeva N.I., Luneva T.A., Slashchinin D.G., Tovbis M.S.
Создание интеллектуальной системы управления для технологических комплексов предприятий алюминиевой промышленности Зайцева Н.М., Семыкина И.Ю.	119	Intelligent control system for technological complexes of aluminum industry enterprises Zaytseva N.M., Semykina I.Yu.
<b>Реологические свойства водонефтяной эмульсии</b> <b>Арчинского месторождения</b> Чеканцева Л.В., Манжай В.Н., Лоскутова Ю.В., Зубарев Д.А.	133	<b>Rheological properties of water-oil emulsions</b> <b>of Archinskoe oil deposit</b> Chekantseva L.V., Manzhay V.N., Loskutova Yu.V., Zubarev D.A.
Вольтамперометрический метод определения гидразина на модифицированном золотыми частицами композитном полимер-углеродном электроде	142	Voltammetric method for determining hydrazine at a composite polymer-carbon electrode modified with gold particles

электроде Ковалева С.В., Коршунов А.В.

О влиянии внешней электрической сети на параметры режима узла нагрузки Бацева Н.Л., Жуйков А.К. Kovaleva S.V., Korshunov A.V.

- **Химический и минеральный состав измененного вулканического пепла в углях Харанорского месторождения, Восточная Сибирь** Вергунов А.В., Новоселов А.А., Деева Е.С., Шадрина С.С., Кенесбаев Б.К.
  - Синтез Магнели-фаз в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы Шаненков И.И., Никитин Д.С., Насырбаев А.Р., Циммерман А.И., Сивков А.А.
  - Химический состав природных вод восточного обрамления Сибирской платформы (Предверхоянский прогиб) Малков Д.С., Сурнин А.И., Гусева Н.В.
- Подходы к способу гранулирования золы уноса теплоэлектростанций Горячева Н.И., Полтавец А.В., Богомолов А.Р., Темникова Е.Ю.
- Математическая модель режима работы системы для одновременно-раздельной эксплуатации скважины Уразаков К.Р., Тотанов А.С., Муталова Л.А.
  - Оптимизация реологических характеристик растворов на основе ксантана для обработки промывочной жидкости Ламбин А.И., Аверкина Е.В.
- Разработка наблюдателя угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу регулируемого синхронного двигателя с постоянными магнитами, питающегося через длинный кабель Глазырин А.С., Попов Е.И., Копырин В.А., Попов С.С., Боловин Е.В., Ковалев В.З., Хамитов Р.Н., Тимошкин В.В.

- 170 Chemical and mineral composition of altered volcanic ash in coals of the Kharanorskoe Deposit, Eastern Siberia Vergunov A.V., Novoselov A.A., Deeva E.S., Shadrina S.S., Kenesbayev B.K.
- 185 Synthesis of Magnéli phases in a high-speed electric discharge plasma jet Shanenkov I.I., Nikitin D.S., Nassyrbayev A.R., Tsimmerman A.I., Sivkov A.A.
- **197** Chemical composition of natural waters of the eastern rim of the Siberian platform (Predverkhoyansk foredeep) Malkov D.S., Surnin A.I., Guseva N.V.
- 210 Approaches to the method of granulation of fly ash of power plants Goryacheva N.I., Poltavets A.V., Bogomolov A.R., Temnikova E.Yu.
- 219 Mathematical model of the system performance mode for simultaneous separate well operation Urazakov K.R., Totanov A.S., Mutalova L.A.
- 228 Optimization of rheological characteristics of xanthan-based solutions for washing liquid treatment Lambin A.I., Averkina E.V.
- 237 Development of an observer of rotor angular velocity and resistance moment on the shaft of an adjustable permanent magnet synchronous motor powered through long cable Glazyrin A.S., Popov E.I., Kopyrin V.A., Popov S.S., Bolovin E.V., Kovalev V.Z., Khamitov R.N., Timoshkin V.V.

УДК 621.793.79 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4441 Шифр специальности ВАК: 2.6.13

# Обоснование и реализация метода управления толщиной слоя в процессе ультразвукового распыления

### В.Н. Хмелев, А.В. Шалунов, Д.В. Генне<sup>⊠</sup>

#### Алтайский государственный технический университет, Россия, г. Бийск

<sup>™</sup>gdv@bti.secna.ru

Аннотация. Актуальность исследования обусловлена необходимостью развития и широкого применения для решения актуальных задач современной промышленности ультразвукового способа распыления, обладающего уникальными достоинствами. В частности: минимальными, из всех известных способов, энергозатратами на реализацию процесса, возможностью формирования мелкодисперсных капель без использования газа под давлением, регулирования дисперсности формируемого аэрозоля параметрами излучателя и др. Однако для широкого практического применения ультразвукового способа распыления необходимо обеспечение условий распыления с задаваемой дисперсностью и производительностью. В связи с этим возникает необходимость разработки способа контроля и поддержания необходимой и достаточной толщины слоя жидкости на поверхности пьезоэлектрического преобразователя распылителя, распыление которой обеспечит, при заданной производительности распыления, формирование аэрозоля с наименьшим отклонением размеров формируемых капель относительно среднего значения. Контроль толщины слоя жидкости предложено осуществлять путем выявления зависимости резонансной частоты пьезоэлектрического преобразователя распылителя от толщины пленки жидкости на колеблющейся поверхности распылителя. Цель: разработка способа и средств контроля толщины слоя распыляемой жидкости по изменению резонансной частоты ультразвуковой колебательной системы и поддержания оптимального значения толщины слоя путем изменения амплитуды колебаний поверхности ультразвукового распылителя. Объекты: процесс распыления жидкостей ультразвуковыми высокоамплитудными колебаниями. Методы: получение частотных характеристик ультразвуковых колебательных систем, анализ изменений амплитудно-частотных характеристик колебательных систем и выявление критериев, позволяющих контролировать и управлять процессом ультразвукового распыления. Результаты. Предложен и разработан способ косвенного контроля толщины слоя распыляемой жидкости на колеблющейся поверхности ультразвукового распылителя, основанный на измерении резонансной частоты ультразвуковой колебательной системы. Возможность реализации способа и его практического применения обусловлена тем, что в рабочем диапазоне толщин слоя распыляемой жидкости изменение резонансной частоты может достигать 100 Гц, и при точности измерения частоты в 1 Гц точность определения толщины слоя составит не более 2 % от рабочей толщины слоя. Выявленные зависимости и определенные значения возможных диапазонов изменений контролируемого параметра позволили впервые разработать способ автоматического управления процессом ультразвукового распыления, обеспечивающий поддержание оптимальных режимов ультразвукового воздействия (амплитуда колебаний распылительной поверхности) и толщины слоя распыляемой жидкости.

**Ключевые слова:** ультразвуковое распыление, аэрозоль, капиллярные волны, резонансная частота, ультразвуковая колебательная система

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00875, https://rscf.ru/project/23-19-00875/.

**Для цитирования:** Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Генне Д.В. Обоснование и реализация метода управления толщиной слоя в процессе ультразвукового распыления // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 7–18. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4441

UDC 621.793.79 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4441

# Justification and implementation of the layer thickness control method in ultrasonic spraying

#### V.N. Khmelev, A.V. Shalunov, D.V. Genne<sup>™</sup>

#### Altai State Technical University, Biysk, Russian Federation

<sup>™</sup>gdv@bti.secna.ru

Abstract. Relevance. The need for the development and widespread use of the ultrasonic spraying method, which has unique advantages, to solve the most pressing problems of modern industry. In particular: minimal, of all known methods, energy consumption for the implementation of the process, the possibility of forming fine droplets without the use of gas under pressure, regulating the dispersion of the formed aerosol by the parameters of the emitter, etc. However, for widespread practical use of the ultrasonic spraying method, it is necessary to ensure spraying conditions with a specified dispersion and productivity. In this regard, there is a need to develop a method for controlling and maintaining the necessary and sufficient thickness of the liquid layer on the surface of the piezoelectric transducer of the atomizer, the spraying of which will ensure, at a given spraying performance, the formation of an aerosol with the smallest deviation in the size of the formed droplets relative to the average value. It is proposed to control the thickness of the liquid layer by identifying the dependence of the resonant frequency of the piezoelectric transducer of the atomizer on the thickness of the liquid film on the oscillating surface of the atomizer. Aim. To develop a method and means for controlling the thickness of the layer of sprayed liquid by changing the resonant frequency of the ultrasonic oscillatory system and maintaining the optimal value of the layer thickness by changing the amplitude of vibrations of the surface of the ultrasonic sprayer. Objects. Liquid atomizing with ultrasonic highamplitude vibrations. Methods. Obtaining the frequency characteristics of ultrasonic oscillatory systems, analyzing changes in the amplitude-frequency characteristics of oscillating systems and identifying criteria that allow monitoring and managing the ultrasonic spraying. Results. The authors have proposed and developed the method for indirectly monitoring the thickness of a sprayed liquid layer on the oscillating surface of an ultrasonic atomizer, based on measuring the resonant frequency of an ultrasonic oscillating system. The possibility of implementing the method and its practical application is caused by the fact that in the working range of layer thicknesses of the sprayed liquid, the change in the resonant frequency can reach 100 Hz, and with a frequency measurement accuracy of 1 Hz, the accuracy of determining the layer thickness will be no more than 2% of the working layer thickness. The identified dependencies and certain values of possible ranges of changes in the controlled parameter made it possible for the first time to develop a method for automatically controlling ultrasonic spraying, ensuring the maintenance of optimal modes of ultrasonic influence (amplitude of vibrations of the spray surface) and the thickness of the layer of sprayed liquid.

Keywords: ultrasonic spraying, aerosol, capillary waves, resonant frequency, ultrasonic oscillatory system

Acknowledgements: The study was carried out due to the grant of the Russian Scientific Foundation No. 23-19-00875, https://rscf.ru/project/23-19-00875/.

**For citation:** Khmelev V.N., Shalunov A.V., Genne D.V. Justification and implementation of the layer thickness control method in ultrasonic spraying. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 7–18. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4441

#### Введение

Распыление – это физическое явление разрушения (диспергирования) жидкостей на мелкие капли [1]. Такое явление широко применяют в различных технологиях, включая сжигание ископаемого топлива [2], переработку сырья, распылительную сушку, получение порошков (при реакции аэрозоля со средой, в которую производится распыление) [3], распылительное охлаждение, струйную печать [4], мокрую газоочистку [5]. Существует множество различных способов распыления жидкостей. Наиболее известными считаются: двухжидкостное распыление [6], электростатическое распыление [7], распыление под давлением [8–10] и ультразвуковое распыление [11, 12]. Ультразвуковое распыление, в сравнении с другими способами, характеризуется рядом уникальных преимуществ. К основным преимуществам относятся: минимальное отклонение размеров формируемых капель относительно среднего значения, максимальное использование материала и минимальные энергозатраты. Это обеспечивает наилучшие экономические показатели, и поэтому в последние годы, ультразвуковое распыление все шире применяется в промышленности [13]. Потребности производства, в свою очередь, стимулируют исследования в области развития и управления процессом ультразвукового распыления.

Известно, что при ультразвуковом распылении жидкость за очень короткое время диспергируется на капли под действием высокочастотных колебаний (f>20 кГц) [14]. Этот процесс впервые был изучен Р. Вудом и А. Лумисом в 1927 г. Было установлено, что ультразвуковое распыление - это, по сути, процесс сильной деформации жидкости под действием внешней вибрации. Впервые изучение вынужденных колебаний жидкостей начато М. Фарадем в 1831 г. Он поместил различные жидкости в вертикально колеблющийся цилиндрический контейнер и наблюдал появление на поверхности жидкости стоячих капиллярных волн. Экспериментально установлено, для зарождения капиллярных волн слой жидкости на колеблющейся поверхности должен иметь определенную толщину, которая зависит от частоты колебаний и свойств самой распыляемой жидкости. В исследованиях Б.Г. Новицкого было установлено, что жидкость на распылительной поверхности должна иметь толщину, не превышающую половину длины волны ультразвуковых колебаний в распыляемой жидкости [15].

Более поздние исследования позволили выявить значения оптимальной толщины жидкости на распылительной поверхности. При этой толщине обеспечивается максимальная производительность распыления и наилучшие дисперсные характеристики формируемых капель (минимальный разброс относительно среднего значения). Было установлено, что для ньютоновских жидкостей эта толщина равна  $h\approx0,1$ мм [16–19]. В случае бесконтрольного увеличения и уменьшения толщины слоя на распылительной поверхности процесс образования капель прекращается.

В связи с этим реализация процесса ультразвукового распыления жидкости невозможна без непрерывного контроля и поддержания оптимального значения толщины слоя на колеблющейся поверхности. На решение этой задачи направлен предложенный, разработанный и исследуемый далее способ реализации процесса распыления с непрерывным контролем толщины распыляемого слоя.

#### Способ ультразвукового распыления жидкости в слое

На рис. 1 схематично изображен процесс ультразвукового распыления жидкости.

На практике процесс ультразвукового распыления реализуется при помощи распылителей, которые состоят из ультразвуковой колебательной системы – 4, электронного генератора для питания колебательной системы – 5 и системы подачи распыляемой жидкости – 6. Ультразвуковая колебательная система (УЗКС) при помощи пьезоэлектрических элементов преобразует колебания питающего её электрического напряжения в механические колебания рабочего (распылительного) окончания. Ультразвуковой генератор обеспечивает преобразование энергии промышленной сети в энергию электрических колебаний с частотой, соответствующей резонансной частоте ультразвуковой колебательной системы. Кроме этого, электронный генератор обеспечивает стабилизацию амплитуды механических колебаний (за счет изменения выходного напряжения) и автоматическую подстройку частоты выходного напряжения в соответствии с любыми изменениями параметров УЗКС.



- **Рис. 1.** Процесс ультразвукового распыления: 1 аэрозоль; 2 – жидкость с капиллярными волнами на поверхности; 3 – распылительная поверхность; 4 – ультразвуковая колебательная система; 5 – генератор; 6 – система подачи жидкости
- Fig. 1. Ultrasonic spraying process: 1 aerosol; 2 liquid with capillary waves on the surface; 3 – spray surface; 4 – ultrasonic oscillatory system; 5 – generator; 6 – fluid supply system

Система подачи обеспечивает стабильную и равномерную подачу распыляемой жидкости на распылительную поверхность УЗКС с заданной производительностью. Как правило, подача жидкости на распылительную поверхность УЗКС производится через продольный внутренний канал, выполненный по оси УЗКС. Под действием механических колебаний подаваемая жидкость растекается по распылительной поверхности, образуя пленку, на которой возникают стоячие капиллярные волны. Возможность формирования капиллярных волн и их амплитуда определяются амплитудой колебаний распылительной поверхности и толщиной слоя жидкости. При достижении достаточной амплитуды капиллярных волн (когда сила, действующая на «гребень» волны, превышает силы поверхностного натяжения жидкости) с гребня волны происходит отрыв капли. При изменении толщины пленки распыляемой жидкости изменяются условия формирования капиллярных волн, что в целом приводит к изменению производительности и увеличивает разброс формируемых капель относительно среднего значения.

Когда процесс распыления выходит на стационарный режим толщина образующейся на поверхности пленки жидкости зависит от разности производительности подачи жидкости на распылительную поверхность и производительности распыления этой жидкости за счет капиллярных волн. Поскольку производительность распыления зависит от амплитуды колебаний распылительной поверхности, изменением амплитуды колебаний распылительной поверхности можно регулировать толщину слоя распыляемой жидкости (за счет изменения скорости удаления влаги с поверхности слоя жидкости).

#### Способ контроля толщины слоя жидкости

Непосредственный инструментальный контроль толщины слоя жидкости в процессе распыления возможен только в лабораторных условиях, требует дорогостоящего оптического оборудования и трудно поддается автоматизации (в частности, из-за высокой степени прозрачности материалов). Поэтому необходим метод, позволяющий оценить толщину слоя жидкости на колеблющейся поверхности по косвенным признакам.

С точки зрения акустики любая жидкость, помещаемая на колеблющуюся поверхность резонансной системы, вносит изменения в характеристики этой системы и является дополнительной (присоединенной) массой [19]. Как известно, ультразвуковая колебательная система является «симметричным» элементом, что позволяет использовать её для получения информации об объекте, на который производится воздействие [20, 21]. Существуют методики и оборудование, позволяющее оценивать влияние нагрузки (обрабатываемого материала) на частотные характеристики колебательной системы [22, 23].

Используя теорию электромеханических аналогий, можно заменить пьезоэлектрический преобразователь его электрической эквивалентной схемой рис. 2. Такая аналогия справедлива только вблизи механического резонанса и не способна описать поведение преобразователя в широком частотном диапазоне [24].

Анализируя электрическую эквивалентную схему (рис. 2), можно заключить, что резонансная частота «описываемого» преобразователя определяется реактивными элементами *Lm* и *Cm*. Жидкость, находящуюся на распылительной поверхности ультразвуковой колебательной системы, можно считать дополнительной «присоединенной» массой, поэтому, исходя из метода электромеханических аналогий, она будет «изменять» элемент *Lm*. Следовательно, можно предположить, что наличие (и объем) жидкости на рабочей поверхности колебательной системы будет влиять на её резонансную частоту.



- Рис. 2. Преобразователь пьезоэлектрический, схема электрическая эквивалентная: Lm – эквивалент массы, Cm – величина обратная жесткости материала (податливость), Rp – потери, Rs – акустическое излучение, C – электрическая емкость пезоэлектрических колец, Rd – потери в пьезоматериале
- Fig. 2. Piezoelectric transducer electrical equivalent circuit: Lm – equivalent mass, Cm – value reciprocal of the material stiffness (compliance), Rp – losses, Rs – acoustic radiation, C – electrical capacitance of the pesoelectric rings, Rd – losses in the piezomaterial

Таким образом, путем измерения девиации резонансной частоты УЗКС в процессе распыления жидкости можно обеспечить контроль на поверхности колебательной системы количества жидкости, т. е. определить толщину слоя, оптимальную для реализации процесса ультразвукового распыления. Для практической реализации этого способа контроля первоначально, необходимо установить взаимосвязь между толщиной слоя жидкости на поверхности распылителя и изменением резонансной частоты УЗКС. Для решения этой задачи был разработан и изготовлен специализированный стенд.

#### Стенд для проведения исследования

На рис. 3 представлен стенд для проведения экспериментальных исследований. Стенд включает в себя ультразвуковую колебательную систему – 2, измерительный модуль – 3 для получения амплитудно-частотных характеристик (АЧХ), подключенный к персональному компьютеру – 4, и дозатор для подачи распыляемой жидкости – 1.



Рис. 3. Измерительный стенд: 1 – система подачи жидкости, 2 – ультразвуковая колебательная система, 3 – блок измерительный, 4 – ЭВМ

*Fig. 3.* Measuring installation: 1 – liquid supply system, 2 – spray system, 3 – measuring unit, 4 – computer

Для обеспечения возможности удержания на распылительной поверхности слоя жидкости произвольной толщины колебательная система располагалась распылительным окончанием вверх. Распылительное окончание имеет чашеобразную форму, позволяющую удерживать необходимый объем жидкости. Распылительные окончания были выполнены сменными. На рис. 4 приведены чертеж и фотография одного из тестовых распылительных окончаний.



*Fig. 4. Spray ends: a) drawing; b) appearance* 

В табл. 1 приведены основные размеры распылительных окончаний. Распылительные окончания имели различный диаметр «чаши». Это было необходимо для исследования влияния площади контакта жидкости с распылительным окончанием на изменение резонансной частоты колебательной системы. Тестовая жидкость подавалась в полость сменного распылительного окончания посредством шприцевого дозатора, который позволяет отмерять требуемое количество жидкости.

Таблица 1. Характеристики сменных распылительных окончаний

Table 1.         Characteristics of replaceable spray tips						
№ Распыли-	Лиамотр риутрон-	Максимальный объем				
тельного	ней полости (D) мм	внутренней полости,				
окончания	Inner cavity diameter	CM <sup>3</sup>				
Spraying	(D) mm	Maximum volume of the				
ending no.	(D), IIIII	internal cavity, cm <sup>3</sup>				

10 15

20

0,3

0,45

0.6

Поскольку из анализа электрической эквивалентной схемы (рис. 2) было установлено, что на резонансную частоту УЗКС влияет присоединенная масса (масса слоя жидкости на распылительной поверхности), первоначально были получены зависимости изменения резонансной частоты от массы распыляемой жидкости. Для установления взаимосвязи между резонансной частотой и массой слоя жидкости на распылительном окончании был предложен следующий алгоритм проведения исследований:

- 1) получение АЧХ «сухой» УЗКС;
- добавление модельной жидкости на рабочую поверхность УЗКС;
- 3) получение АЧХ УЗКС;
- 4) повторение пунктов с 2 по 3 пока полость распылительного окончания не будет заполнена;
- 5) определение по полученным АЧХ резонансных частот УЗКС для каждого объема жидкости;
- определение зависимости изменения резонансной частоты от массы жидкости в виде разности полученных значений резонансных частот и собственной резонансной частоты УЗКС.

Для проведения экспериментов были выбраны следующие модельные жидкости: спирт, вода и глицерин (табл. 2), так как они соответствуют по свойствам широкому спектру реально распыляемых материалов.

Nº	Название Title	Вязкость	Коэффициент	Плот-				
		сПз при	поверхностного	ность,				
		20 °C	натяжения, Н/М	г/см <sup>3</sup>				
		sP viscosity	Surface tension	Density,				
		at 20°C	coefficient, n/m	g/cm <sup>3</sup>				
1	Спирт	1 0	0.022	0 7902				
	Ethanol	1,2	0,022	0,7093				
2	Вода/Water	1	0,073	1				
3	Глицерин Glycerin	1412	0,065	1,261				

**Таблица 2.** Свойства модельных жидкостей **Table 2.** Properties of model liquids

#### Обсуждение результатов

Поскольку на резонансную частоту механических систем оказывает влияние их температура, для уменьшения связанной с температурой погрешности каждая серия экспериментов проводилась при одной и той же температуре колебательной системы. Результаты изменения резонансных частот ультразвуковых распылительных систем от массы модельной жидкости на поверхности распылительного окончания показаны на рис. 5.



- Рис. 5. Зависимость резонансной частоты УЗКС от массы жидкости для различных распылительных окончаний, резонансная частота колебательной системы 22 кГц: 1 – спирт, 2 – вода, 3 – глицерин
- Fig. 5. Resonant frequency of the ultrasonic vibrating system depending on the mass of the model liquid for various spray ends, the resonant frequency of the oscillating system is 22 kHz: 1 ethanol, 2 water, 3 glycerin

Графики (рис. 5) показывают наличие зависимости резонансной частоты колебательной системы от массы жидкости на её распылительном окончании. При этом площадь контакта жидкости с распылительным окончанием не оказывает существенного влияния на изменение резонансной частоты колебательной системы. Из графиков, представленных на (рис. 5), видно, что зависимость резонансной частоты колебательной системы от массы жидкости близка к линейной и мало подвержена влиянию свойств (вязкость, коэффициент поверхностного натяжения и д. р.) самой жидкости. Поскольку присоединенная масса оказывает влияние на частотозадающий элемент эквивалентной схемы, с увеличением рабочей частоты колебательной системы зависимость будет усиливается.





вода, 3 – глицерин Fig. 6. Resonant frequency dependence of the ultrasonic vibrating system depending on the mass of the model liquid for various spray ends, the resonant frequency of the oscillating system is 44 kHz: 1 – ethanol, 2 – water, 3 – glycerin

На рис. 6 показаны графики изменения резонансной частоты от массы жидкости при работе

УЗКС на частоте 44 кГц, а также зависимости только для двух распылительных окончаний, поскольку для окончания № 3 (с наибольшей площадью поверхности) на частоте 44 кГц демпфирование колебательной системы распыляемой жидкостью оказалось чрезмерным. В результате нарушался резонансный режим работы колебательной системы распылителя, и измерить изменение резонансной частоты не представлялось возможным.

Полученные зависимости (рис. 6) показывают, что повышение частоты возбуждения колебательной системы в 2 раза (до 44 кГц) увеличивает диапазон изменения резонансной частоты колебательной системы приблизительно в 1,5 раза при аналогичном изменении массы распыляемой жидкости. Это свидетельствует о том, что повышение частоты возбуждения ультразвуковой колебательной системы увеличивает чувствительность предложенного способа косвенного контроля толщины слоя жидкости. Для подтверждения этого на рис. 7 приведены зависимости изменения резонансной частоты колебательной системы для воды на распылительном окончании № 1 для двух частот: 1 – 44кГц, 2 – 22кГц.



Рис. 7. Зависимость изменения резонансных частоты УЗКС от массы модельной жидкости: 1 – 44кГц, 2 – 22кГц

Fig. 7. Dependence of the change in the resonant frequency of the ultrasonic vibrating system on the mass of the model liquid kHz: 1 – 44, 2 – 22

Как видно из рис. 7, для одной и той же массы жидкости (например, 0,1 г) относительное изменение частоты составляет 50 Гц (при возбуждении колебательной системы на частоте 22 кГц) и 130 Гц (при возбуждении на частоте 22 кГц). Таким образом, увеличение частоты УЗКС повышает чувствительность предложенного способа косвенного контроля толщины слоя жидкости.

#### Определение толщины слоя

Поскольку при ультразвуковом распылении определяющим фактором формирования аэрозоля с

наименьшим отклонением размеров формируемых капель относительно среднего значения является наличие на колеблющейся поверхности пленки распыляемой жидкости оптимальной толщины, нужно прейти от массы жидкости к её объему. Это позволит при известной площади распылительного окончания получить толщину образовавшейся пленки. На рис. 8 представлены графики зависимости изменения резонансной частоты УЗКС с распылительным окончанием № 1 от объема жидкости на его поверхности.



Рис. 8. Изменение резонансной частоты от объема жидкости: 1 – спирт, 2 – вода, 3 – глицерин
Fig. 8. Change in the resonant frequency depending on liquid volume: 1 – ethanol, 2 – water, 3 – glycerin

Из рис. 8 можно заключить, что зависимость изменения резонансной частоты от объема жидкости на поверхности распылительного окончания различается для различных жидкостей. Поскольку ранее была выявлена линейная зависимость изменения резонансной частоты от массы жидкости, коэффициентом, связывающим эти зависимости, является плотность жидкости.

Для исключения необходимости задания плотности распыляемой жидкости предложено проводить предварительное тестирование образца для определения связи объема жидкости на распылительном окончании с изменением резонансной частоты колебательной системы. Объем жидкости, находящийся на поверхности распылительного окончания, можно будет вычислить, зная объем тестового образца, соответствующее ему изменение резонансной частоты и текущее изменение резонансной частоты по формуле (1):

$$V = (\Delta F^* V_0) / (\Delta F_0), \tag{1}$$

где V – объем жидкости на поверхности распылительного окончания, л;  $\Delta F$  – текущее изменение резонансной частоты, Гц;  $V_0$  – тестовый объем жидкости, л;  $\Delta F_0$  – изменение резонансной частоты, соответствующее тестовому образцу, Гц. Зная объем жидкости на поверхности распылительного окончания и площадь рабочей поверхности распылительного окончания, можно определить среднюю толщину слоя жидкости, воспользовавшись выражением (2).

$$h = V/S, \tag{2}$$

где h – средняя толщина слоя жидкости на поверхности распылительного окончания, м; V – объем жидкости полученный, м<sup>3</sup>; S – площадь рабочей поверхности распылительного окончания, м<sup>2</sup>.

В исследованном диапазоне средних толщин слоя жидкости на поверхности распылительного окончания (как показано в работах [16–19], он составляет в среднем 0,1 мм) изменение резонансной частоты может достигать 100 Гц, что является достаточным для контроля толщины слоя. При этом чувствительность метода может достигать 1 Гц на 1 мкм средней толщины слоя жидкости. При точности измерения частоты 1 Гц точность определения толщины слоя составит не менее 2 % от рабочей толщины слоя.

#### Алгоритм управления процессом распыления

Как было сказано в начале статьи, для обеспечения стабильности процесса получения аэрозоля необходимо поддерживать оптимальную толщину слоя распыляемой жидкости на распылительной поверхности. Полученные результаты исследования показали, что определять толщину слоя можно по изменению резонансной частоты УЗКС. На рис. 9 представлена блок схема алгоритма автоматического управления процессом распыления, основанная на поддержании оптимального слоя жидкости на поверхности распылительного окончания. Система имеет обратную связь, представленную в виде ультразвуковой колебательной системы распылителя, резонансная частота которой зависит от толщины слоя распыляемой жидкости.

Алгоритм основан на регистрации изменения резонансной частоты распылительной УЗКС в процессе распыления. После включения аппарата, пока распылительное окончание УЗКС «сухое», производится измерение собственной резонансной частоты колебательной системы. После этого при помощи дозатора (который должен управляться централизованно с ультразвуковым генератором) на распылительное окончание подается тестовый объем жидкости и производится измерение резонансной частоты. На основании изменения резонансной частоты от тестового объема жидкости, объема поданной жидкости и площади распылительного окончания вычисляются коэффициенты для поданной жидкости, позволяющие устанавливать связь резонансной частоты и толщины слоя жидкости на поверхности распылительного окончания. После запуска процесса распыления аппарат поддерживает оптимальную (заданную для текущей распыляемой жидкости) толщину слоя жидкости, при этом при изменении расхода жидкости алгоритм изменяет амплитуду УЗ-колебаний распылительного окончания, поддерживая требуемую толщину слоя жидкости.

Предложенный алгоритм реализации контроля и управления имеет недостаток, связанный с температурным изменением резонансной частоты УЗКС. Поэтому для реализации непрерывного процесса распыления необходимо обеспечить стабилизацию температуры УЗКС или (что более предпочтительно) вводить корректировку собственной резонансной частоты УЗКС в зависимости от её фактической температуры.



**Рис. 9.** Блок-схема алгоритма управления процессом распыления

Fig. 9. Block diagram of the spraying control algorithm

Для проверки эффективности алгоритма управления процессом ультразвукового распыления была получена зависимость среднеквадратичного отклонения формируемых капель от толщины слоя жидкости. Частота ультразвукового воздействия равнялась 22 кГц. Средний диаметр формируемых капель был равен 80 мкм. Зависимость показана на рис. 10.



**Рис. 10.** Зависимость среднеквадратичного отклонения формируемых капель от толщины слоя жидкости



Как видно из представленной зависимости, среднеквадратичное отклонение формируемых капель имеет минимум при толщине слоя, равном 0,12 мм. Эта толщина слоя является оптимальной. При уменьшении или увеличении толщины слоя жидкости среднеквадратичное отклонение возрастает. Причем при увеличении толщины слоя жидкости среднеквадратичное отклонение возрастает более существенно, вплоть до прекращения распыления.

Далее было проведено сравнение среднеквадратичного отклонения капель, формируемых при автоматическом подержании оптимальной толщины слоя и без него. Было установлено, что при реализации предложенного способа автоматического управления процессом ультразвукового распыления среднеквадратичное отклонение капель относительно среднего значения составляет 48 мкм, а без него колеблется от 48 до 70 мкм в зависимости от условий эксперимента. Средний диаметр капель в обоих случаях был одинаковым и равным 82 мкм.

На рис. 11 представлена схема распылительной установки, реализующей предложенный алгоритм управления процессом распыления.

Распылитель с автоматическим поддержанием толщины слоя распыляемой жидкости состоит из ультразвуковой колебательной системы – 1, электронного ультразвукового генератора, включающего в себя силовые каскады – 6, блоки измерения – 3 и согласования – 4 управляемого задающего генератора – 7 и микроконтроллера – 5, реализующего весь алгоритм управления генератором и самим процессом распыления. Для подачи распыляемого материала в процессе распыления и в тестовом режиме используется дозатор – 2. Весь алгоритм управления (рис. 9) реализуется в управляющем микроконтроллере, который на основании информации, полученной от измерительного блока посредством управляемого источника питания, изме-

няет амплитуду колебаний распылительного окончания.



- Рис. 11. Структурная схема распылителя с автоматическим поддержанием толщины слоя распыляемой жидкости: 1 – ультразвуковая колебательная система, 2 – система подачи распыляемой жидкости, 3 – измерительный блок, 4 – блок согласования, 5 – управляющий микроконтроллер, 6 – силовой каскад, 7 – управляемый задающий генератор, 8 – управляемый источник питания
- Fig. 11. Block diagram of a sprayer with automatic maintenance of the sprayed liquid layer thickness: 1 – ultrasonic oscillatory system, 2 – supply system for sprayed liquid, 3 – measuring unit, 4 – matching unit, 5 – control microcontroller, 6 – power stage, 7 – controlled master generator, 8 – controlled power supply



**Рис.12.** Внешний вид ультразвукового распылителя с автоматическим поддержанием толщины слоя распыляемой жидкости

Fig. 12. Appearance of an ultrasonic sprayer with automatic maintenance of the sprayed liquid layer thickness

На рис. 12 показан внешний вид экспериментального ультразвукового распылителя, реализующего метод контроля толщины слоя в процессе распыления. Его основные технические характеристики: частота ультразвуковых колебаний – 22 кГц, мощность – 150 Вт, амплитуда колебаний рабочего окончания 10–30 мкм, допустимый диапазон вязкостей распыляемой жидкости 1–5 сПз, максимальная производительность 15 мл/с.

Благодаря применению алгоритма управления процессом распыления с автоматическим поддержанием толщины была обеспечена возможность автоматизации процесса распыления. Поддержание толщины слоя жидкости на оптимальном уровне позволяет варьировать производительность распыления в широких пределах.

#### Заключение

В результате проведенных исследований предложен и разработан способ косвенного контроля толщины слоя распыляемой жидкости на колеблющейся поверхности ультразвукового распылителя по изменению резонансной частоты ультразвуковой колебательной системы. Возможность практической реализации контроля подтверждена результатами исследований, позволивших установить, что в рабочем диапазоне толщин слоя распыляемых жидкостей изменение резонансной частоты может достигать 100 Гц. Это достаточно для контроля толщины слоя.

Показано, что плотность жидкости является основным физическим параметром, который необходимо учитывать при определении коэффициента пропорциональности между толщиной пленки образуемой жидкостью на колеблющейся поверхности и изменением резонансной частоты распылительной системы.

Полученные зависимости позволили впервые предложить и разработать механизм управления процессом ультразвукового распыления, который опирается на измерение толщины слоя распыляемого материала на распылительном окончании. Разработанный механизм (алгоритм) управления обеспечивает устойчивый режим распыления в широком диапазоне производительности при минимальном отклонении размеров формируемых капель относительно среднего значения.

Практическая реализация предложенного способа позволила разработать и изготовить ультразвуковой распылитель с автоматическим поддержанием толщины слоя распыляемой жидкости, обеспечивающий формирование капель жидкости с производительностью до 15 мл/с на частоте ультразвукового воздействия 22 кГц.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Zoughaib A., Hanna R. Atomization of high viscosity liquids through hydraulic atomizers designed for water atomization // Experimental Thermal and Fluid Science. 2017. Vol. 85. P. 140–153.
- Studies on an ultrasonic atomization feed direct methanol fuel cell / W. Chaoqun, L. Linghao, T. Kai, C. Tao // Ultrasonis Sonochemistry. – 2017. – Vol. 34. – P. 60–66.
- 3. Kifayatullah S., Chan L.W., Wong T.W. Critical physicochemical and biological attributes of nanoemulsions for pulmonary delivery of rifampicin by nebulization technique in tuberculosis treatment // Drug Delivery. 2017. Vol. 24. P. 1631–1647.
- Comparative diffusivity measurements for alginate-based atomized and inkjet-bioprinted artificial cells using fluorescence microscopy / M. Mobed-Miremadi, B. Asi, J. Parasseril, E. Wong, Y. Shan // Artif Cell Nanomed Biotechnol. – 2013. – Vol. 41. – P. 196–201.
- Ультразвуковая коагуляция в скрубберах Вентури: особенности реализации и эффективность применения / В.Н. Хмелев, А.В. Шалунов, С.Н. Цыганок, В.А Нестеров // Известия Томского политехнического университета. – 2020. – Т. 331. – № 5. – С. 128–139.
- 6. Ochowiak M. The experimental studies on atomization for conical twin-fluid atomizers with the swirl motion phenomenon // Chemical Engineering and Processing. 2016. Vol. 109. P. 32–38.
- Electrostatic spray drying for monoclonal antibody formulation / T.T. Mutukuri, Y.F. Maa, B. Gikanga, R. Sakhnovsky, Q.T. Zhou // Int J Pharmaceut. – 2021. – Vol. 607. – 120942.
- 8. Dafsari R.A., Lee H.J., Han J. Evaluation of the atomization characteristics of aviation fuels with different viscosities using a pressure swirl atomizer // International Journal Heat and Mass Transfer. 2019. Vol. 145. 118704.
- 9. Распыление жидкости при импульсном воздействии сжатым воздухом / Н.В. Коровина, О.Б. Кудряшова, Б.И. Ворожцов, Э.Р. Шрагер // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322. № 2. С. 167–171.
- 10. Kuhn M.B., Desjardins O. A numerical study of an atomizing jet in a resonant acoustic field // International Journal of Multiphase Flow. 2023. Vol. 167. 104522
- 11. Deepu P., Peng C., Moghaddam S. Dynamics of ultrasonic atomization of droplets // Experimental Thermal and Fluid Science. 2017. Vol. 92. 243.
- 12. Effects of acoustic actuation on a multi-phase jet / P.D. Huck, R. Osuna-Orozco, N. Machicoane, A. Aliseda // 15th Triennial International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems. 2021. hal-03318043.
- Effect of ultrasonic frequency on size distributions of nanosized mist generated by ultrasonic atomization / T. Kudo, K. Sekiguchi, K. Sankoda, N. Namiki, S. Nii // Ultrasonics Sonochemistry. – 2017. – Vol. 37. – P. 16–22.
- 14. Song Y.L., Cheng C.H., Reddy M.K. Numerical analysis of ultrasonic nebulizer for onset amplitude of vibration with atomization experimental results // Water-SUI. 2021. Vol. 13. 1972.
- Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах (процессы и аппараты химической и нефтехимической техники). – М.: Химия, 1983. – 192 с.
- 16. Shalunov A.V. Khmelev V.N. Smerdina E.S. The cavitation spraying of the viscous liquids // International Workshops and Tutorials on Electron Devices and Materials EDM'2006: Workshop Proceedings. Novosibirsk: NSTU, 2006. P. 269–273.

- 17. Donnelly T., Hogan J. An experimental study of micron-scale droplet aerosols produced via ultrasonic atomization // Physics of Fluids. 2004. Vol. 16 (8). P. 2843-2851.
- Sindayihebyra D., Dobre M., Bolle L. Experimental study of thin liquid film ultrasonic atomization // Proceedings ExHFT-4. Brussels, Belgium, 1997.
- 19. Макаров Л.О. Акустические измерения в процессах ультразвуковой технологии. М.: Машиностроение, 1983. 56 с.
- 20. Теумин И. И. Ультразвуковые колебательные системы. М.: Машгиз, 1959. 331 с.
- 21. Гершгал Д.А., Фридман В.М. Ультразвуковое технологическое оборудование. М.: Энергия, 1976. 318 с.
- The system of checking and operating power of ultrasonic technological apparatus / A.V. Shalunov, V.N. Khmelev, R.V. Barsukov, A.N. Slivin, S.N. Tchyganok // Siberian Russian Student Workshops and Tutorials on Electron Devices and Materials EDM'2001: Workshop Proceedings. – Novosibirsk: NSTU, 2001. – P. 54–55.
- Adjusting and calibration electronic ultrasonic generators / A.V. Shalunov, V.N. Khmelev, R.V. Barsukov, S.N. Tsyganok, V.N. Steer, A.N. Lebedev // Siberian Russian Workshops and Tutorials on Electron Devices and Materials EDM'2003: Workshop Proceedings. – Novosibirsk: NSTU, 2003. – P. 202–204.
- Донской А.В., Келлер О.К., Кратыш Г.С. Ультразвуковые электротехнологические установки. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Энергоиздат, 1982. – 208 с.

#### Информация об авторах

Владимир Николаевич Хмелев, доктор технических наук, профессор кафедры методов и средств измерений и автоматизации, заместитель директора по науке Бийского технологического института Алтайского государственного технического университета, Россия, 659305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27; vnh@bti.secna.ru; https://orcid.org/0000-0001-7089-3578

Андрей Викторович Шалунов, доктор технических наук, заведующий кафедрой методов и средств измерений и автоматизации Бийского технологического института Алтайского государственного технического университета, Россия, 659305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27; shalunov@bti.secna.ru; https://orcid.org/0000-0002-5299-9931

**Дмитрий Владимирович Генне**, инженер кафедры методов и средств измерений и автоматизации Бийского технологического института Алтайского государственного технического университета, Россия, 659305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27; gdv@bti.secna.ru; https://orcid.org/0000-0002-8104-8895

Поступила в редакцию: 23.10.2023 Поступила после рецензирования: 11.01.2024 Принята к публикации: 19.09.2024

#### REFERENCES

1. Zoughaib A., Hanna R. Atomization of high viscosity liquids through hydraulic atomizers designed for water atomization. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2017. vol. 85, pp. 140–153.

Chaoqun W., Linghao L., Kai T., Tao C. Studies on an ultrasonic atomization feed direct methanol fuel cell. Ultrasonis Sonochemistry, 2017, vol. 34, pp. 60-66.

- 2. Kifayatullah S., Chan L.W., Wong T.W. Critical physicochemical and biological attributes of nanoemulsions for pulmonary delivery of rifampicin by nebulization technique in tuberculosis treatment. *Drug Delivery*, 2017, vol. 24, pp. 1631–1647.
- 3. Mobed-Miremadi M., Asi B., Parasseril J., Wong E., Shan Y. Comparative diffusivity measurements for alginate-based atomized and inkjet-bioprinted artificial cells using fluorescence microscopy. *Artif Cell Nanomed Biotechnol*, 2013, vol. 41, pp. 196–201.
- 4. Khmelev V.N., Shalunov A.V., Tsyganok S.N., Nesterov V.A. Ultrasound coagulation in Venturi scrubbers: features of the implementation and effectiveness of application. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 5, pp. 128–139. (In Russ.)
- 5. Ochowiak M. The experimental studies on atomization for conical twin-fluid atomizers with the swirl motion phenomenon. *Chemical Engineering and Processing*, 2016, vol. 109, pp. 32–38.
- 6. Mutukuri T.T., Maa Y.F., Gikanga B., Sakhnovsky R., Zhou Q.T. Electrostatic spray drying for monoclonal antibody formulation. *Int J Pharmaceut*, 2021, vol. 607, 120942.
- 7. Dafsari R.A., Lee H.J., Han J. Evaluation of the atomization characteristics of aviation fuels with different viscosities using a pressure swirl atomizer. *International Journal Heat and Mass Transfer*, 2019, vol. 145, 118704.
- 8. Korovina N.V., Kudryashova O.B., Vorozhtsov B.I., Schrager E.R. The spraying of fluid with pulsed exposure to compressed air. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 322, no. 2, pp. 167–171. (In Russ.)
- 9. Kuhn M.B., Desjardins O. A numerical study of an atomizing jet in a resonant acoustic field. *International Journal of Multiphase Flow*, 2023, vol. 167, 104522
- 10. Deepu P., Peng C., Moghaddam S. Dynamics of ultrasonic atomization of droplets. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2017, vol. 92, 243.
- 11. Huck P.D., Osuna-Orozco R., Machicoane N., Aliseda A. Effects of acoustic actuation on a multi-phase jet. 15th Triennial International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, 2021, hal-03318043.
- 12. Kudo T., Sekiguchi K., Sankoda K., Namiki N., Nii S. Effect of ultrasonic frequency on size distributions of nanosized mist generated by ultrasonic atomization. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, vol. 37, pp. 16–22.
- 13. Song Y.L., Cheng C.H., Reddy M.K. Numerical analysis of ultrasonic nebulizer for onset amplitude of vibration with atomization experimental results. *Water-SUI*, 2021, vol. 13, 1972.

- 14. Novitsky B.G. Use of acoustic fluctuations in chemical -technological processes (processes and devices of chemical and petrochemical technology). Moscow, Khimiya Publ., 1983. 192 p. (In Russ.)
- 15. Shalunov A.V., Khmelev V.N., Smerdina E.S. The cavitation spraying of the viscous liquids. *International Workshops and Tutorials on Electron Devices and Materials EDM'2006: Workshop Proceedings*. Novosibirsk, NSTU Publ., 2006. pp. 269–273.
- 16. Donnelly T., Hogan J. An experimental study of micron-scale droplet aerosols produced via ultrasonic atomization. *Physics of Fluids*, 2004, vol. 16. pp. 2843–2851.
- 17. Sindayihebyra D., Dobre M., Bolle L. Experimental study of thin liquid film ultrasonic atomization. *Proceedings ExHFT-4*. Brussels, Belgium, 1997.
- 18. Makarov L.O. Acoustic dimensions in the processes of ultrasound technology. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1983. 56 p. (In Russ.)
- 19. Teumin I.I. Ultrasonic oscillatory systems. Moscow, Mashgiz Publ., 1959. 331 p. (In Russ.)
- 20. Gershgal D.A., Friedman V.M. Ultrasound technological equipment. Moscow, Energiya Publ., 1976. 318 p.
- Shalunov A.V., Khmelev V.N., Barsukov R.V., Slivin A.N., Tchyganok S.N. The system of checking and operating power of ultrasonic technological apparatus. Siberian Russian Student Workshops and Tutorials on Electron Devices and Materials EDM'2001: Workshop Proceedings. Novosibirsk, NSTU Publ., 2001. pp. 54–55.
- 22. Shalunov A.V., Khmelev V.N., Barsukov R.V., Tsyganok S.N., Steer V.N., Lebedev A.N. Adjusting and calibration electronic ultrasonic generators. *Siberian Russian Workshops and Tutorials on Electron Devices and Materials EDM'2003: Workshop Proceedings*. Novosibirsk, NSTU Publ., 2003. pp. 202–204.
- 23. Donskoy A.V., Keller O.K., Kratysh G.S. Ultrasonic electrical installations. Leningrad, Energoizdat Publ., 1982. 208 p.

#### Information about the authors

**Vladimir N. Khmelev**, Dr. Sc., Professor, Deputy Director for Science, Altai State Technical University, 27, Tro-fimov street, Biysk, 659305, Russian Federation; vnh@bti.secna.ru; https://orcid.org/ 0000-0001-7089-3578

**Andrey V. Shalunov**, Dr. Sc., Head of the Department of Methods and Means of Measuring and Automation, Altai State Technical University, 27, Trofimov street, Biysk, 659305, Russian Federation; shalunov@bti.secna.ru; https://orcid.org/0000-0002-5299-9931

**Dmitry V. Genne**, Engineer, Altai State Technical University, 27, Trofimov street, Biysk, 659305, Russian Federation; gdv@bti.secna.ru; https://orcid.org/0000-0002-8104-8895

Received: 23.10.2023 Revised: 11.01.2024 Accepted: 19.09.2024 УДК 622.5 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4619 Шифр специальности ВАК: 2.8.8

# Увеличение наработки насосных установок водопонижающих скважин посредством использования самоочищающихся фильтров

## Д.И. Шишлянников, В.К. Картавцев, Д.А. Ситников<sup>™</sup>, Ю.Г. Коротков, А.А. Иванченко

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия, г. Пермь

<sup>™</sup>stdm2023@mail.ru

Аннотация. Актуальность. На предприятиях, ведущих открытые горные работы, в системах дренажа широко используются водопонижающие скважины, оборудованные погружными установками электроцентробежных насосов. Значительное содержание частиц механических примесей в откачиваемой скважинной жидкости обусловливает интенсивное гидроабразивное изнашивание рабочих ступеней установок электроцентробежных насосов. Среди существующих методов борьбы с гидроабразивным изнашиванием погружных насосов водопонижающих скважин наиболее простым, рентабельным и эффективным является использование фильтров различных конструкций. Актуальной задачей является увеличение наработки погружных установок электроцентробежных насосов при сокращении времени и затрат на очистку или замену фильтров. Цель. Обоснование конструкций и параметров работы самоочищающегося фильтра и удлинителя колонны насосно-компрессорных труб, входящих в компоновку установок электроцентробежных насосов водопонижающей скважины. Методы. Статические расчеты деформации колонны насосно-компрессорных труб и удлинителя колонны насосно-компрессорных труб под действием избыточного давления. Результаты и выводы. Выполнен анализ процесса функционирования установок электроцентробежных насосов в водопонижающих скважинах карьеров при разработке месторождений полезных ископаемых открытым способом. Выявлено, что основной причиной отказа установок электроцентробежных насосов является гидроабразивный износ рабочих ступеней погружного насоса. Авторами предложен способ повышения наработки установок электроцентробежных насосов в водопонижающих скважинах, осложненных интенсивным выносом частиц механических примесей, посредством применения самоочищающегося фильтра оригинальной конструкции. Отмечено, что перспективным направлением развития привода для самоочищающихся фильтров является использование деформации колонны насосно-компрессорных труб. На основании проведенных расчетов сделан вывод, что небольшие глубины водопонижающих скважин обуславливают недостаточную величину деформации колонны насосно-компрессорных труб для очистки фильтроэлемента. Для увеличения длины возвратно-поступательного перемещения установок электроцентробежных насосов относительно эксплуатационной колонны водопонижающей скважины предложено использование удлинителя колонны насосно-компрессорных труб оригинальной конструкции. Выполнен расчет параметров работы удлинителя колонны насосно-компрессорных труб, который показал возможность обеспечения необходимой величины управляемого возвратно-поступательного перемещения установок электроцентробежных насосов в скважине для восстановления пропускной способности самоочищающегося фильтра.

**Ключевые слова:** водопонижающая скважина, погружные установки электроцентробежных насосов, рабочая ступень, механические примеси, гидроабразивный износ, самоочищающийся фильтр, удлинитель колоны насоснокомпрессорных труб

**Благодарность:** Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSNM-2023-0005).

Для цитирования: Увеличение наработки насосных установок водопонижающих скважин посредством использования самоочищающихся фильтров / Д.И. Шишлянников, В.К. Картавцев, Д.А. Ситников, Ю.Г. Коротков, А.А. Иванченко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 19–31. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4619 UDC 622.5 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4619

# Increasing the operating time of pumping units of water-reducing wells through the use of self-cleaning filters

## D.I. Shishlyannikov, V.K. Kartavtsev, D.A. Sitnikov<sup>™</sup>, Yu.G. Korotkov, A.A. Ivanchenko

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

<sup>™</sup>stdm2023@mail.ru

Abstract. Relevance. At enterprises engaged in open-pit mining, water-reducing wells equipped with submersible installations of electric submersible pumps are widely used in drainage systems. A significant content of particles of mechanical impurities in the pumped-out well fluid causes intense hydro-abrasive wear of the working stages of the electric submersible pumps. Among the existing methods of combating hydro-abrasive wear of submersible pumps in water-reducing wells, the simplest, most economical and effective is the use of filters of various designs. An urgent task is to increase the operating time of submersible electric submersible pumps while reducing the time and costs for cleaning or replacing filters. *Aim.* Justification of the designs and operating parameters of a self-cleaning filter and tubing string extension included in the electric submersible pump assembly of a dewatering well. Methods. Static calculations of deformation of the tubing column and the tubing column extension under the influence of overpressure. *Results and conclusions.* The authors have carried out the analysis of an electric submersible pump functioning in the dewatering wells of quarries during the development of mineral deposits by the open method. It was revealed that the main reason for the failure of the electric submersible pumps is the hydroabrasive wear of the working stages of the submersible pump. The authors propose a method to increase the operating time of the electric submersible pumps in dewatering wells complicated by intensive removal of particles of mechanical impurities by using a self-cleaning filter of the original design. It is noted that a promising direction of development of the drive for selfcleaning filters is the use of deformation of the tubing column. Based on the calculations carried out, it was concluded that the small depths of dewatering wells cause an insufficient amount of deformation of the tubing string to clean the filter element. To increase the length of the reciprocating movement of the electric submersible pumps relative to the production string of a dewatering well, it is proposed to use a tubing string extension of an original design. The operating parameters of the tubing string extension were calculated, which showed the possibility of providing the required amount of controlled reciprocating movement of the electric submersible pumps in the well to restore the throughput of a self-cleaning filter.

**Keywords:** dewatering well, submersible installations of electric centrifugal pumps, working stage, mechanical impurities, hydro-abrasive wear, self-cleaning filter, tubing string extension

**Acknowledgements:** The research was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. FSNM-2023-0005).

**For citation:** Shishlyannikov D.I., Kartavtsev V.K., Sitnikov D.A., Korotkov Yu.G., Ivanchenko A.A. Increasing the operating time of pumping units of water-reducing wells through the use of self-cleaning filters. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 19–31. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4619

#### Введение

Значительное количество месторождений полезных ископаемых на территории России и за рубежом разрабатываются открытым способом. Открытая разработка при текущем уровне комплексной механизации горных работ обеспечивает лучшие технико-экономические показатели для добывающего предприятия и высокую рентабельность производства.

Одним из основных факторов, осложняющих функционирование карьеров и разрезов, являются гидрогеологические условия, в частности обводненность пород месторождения. Интенсивность водопритока оказывает непосредственное влияние на производительность выемочно-погрузочной техники при ведении вскрышных и добычных работ, транспортных машин при доставке пустых пород и полезного ископаемого. Кроме того, подземные и поверхностные воды влияют на устойчивость бортов и дна карьера: при изменении напряженного состояния, фильтрационных деформациях, выщелачивании, растворении и изменении механических свойств горных пород возможно возникновение оползней и плывунов [1–3].

Снижение обводненности пород месторождений осуществляется проведением дренажных работ, включающих каптаж, откачку и отвод подземных вод. Функционирование системы дренажа в период

строительства и эксплуатации карьеров характеризуется значительными материальными и временными затратами, что обусловливает необходимость выбора рационального способа водоотлива и оборудования для его реализации [2–6].

На предприятиях, ведущих открытые горные работы, в системах дренажа широко используются водопонижающие скважины, оборудованные поэлектроцентробежных гружными установками насосов (УЭЦН) [7–10]. Водопонижающие скважины эксплуатируются, как правило, в периодическом режиме, что способствует повышенному выносу частиц механических примесей в откачиваемую скважинную жидкость и обусловливает интенсивное гидроабразивное изнашивание рабочих ступеней УЭЦН [11]. Среди существующих методов борьбы с гидроабразивным изнашиванием погружных насосов водопонижающих скважин наиболее простым, рентабельным и эффективным является использование фильтров различных конструкций [12–15].

Актуальной задачей является увеличение наработки погружных УЭЦН при сокращении времени и затрат на очистку или замену фильтров. Решение указанной задачи может быть обеспечено посредством создания самоочищающихся фильтров, что минимизирует количество спускоподъемных операций и увеличит время безаварийной работы УЭЦН в водопонижающих скважинах.

#### Методы

В общем виде водопонижающая скважина состоит из трех основных частей (рис. 1): кондуктора – 1, эксплуатационной – 2 и фильтровой – 3 колонн. В месте соединения колонн для уплотнения устанавливают пакер – 4. Забор жидкости производится из водоносного горизонта – 5. Для сбора механических примесей, находящихся в скважине, предусмотрен отстойник – 6.



Puc. 1. Конструкция водопонижающей скважины Fig. 1. Design of a dewatering well

Откачка воды из водопонижающих скважин осуществляется, как правило, УЭЦН с погружными электродвигателями.

Схема УЭЦН представлена на рис. 2. Электроцентробежный насос (ЭЦН) – 1 с погружным электродвигателем (ПЭД) – 2 подвешивается к колонне насоснокомпрессорных труб (НКТ) – 3 ниже динамического уровня воды – 4 в скважине. Непосредственно над насосом или выше устанавливается обратный клапан – 5, предназначенный для предотвращения обратного стока воды в скважину из НКТ. Питание ПЭД осуществляется по кабелю – 6, прикрепленному клямсами – 7 к НКТ. На устье скважины устанавливают задвижку – 8 и манометр – 9. Откачанная жидкость попадает в отводящий трубопровод – 10.



**Рис. 2.** Схема УЭЦН в скважине **Fig. 2.** Electric submersible pump (ESP) layout in a well

При откачке воды из скважины породы в призабойной зоне постепенно разрушаются, а образовавшиеся частицы механических примесей перекачиваются насосом вместе с жидкостью, что значительно снижает наработку УЭЦН вследствие интенсивного гидроабразивного изнашивания.

Анализ статистики отказов центробежных насосов показывает, что при гидроабразивном изнашивании разрушается металл проточных каналов рабочих ступеней ЭЦН, межступенчатые уплотнения и т. д. [16, 17].

Наиболее опасно изнашивание направляющих аппаратов рабочих ступеней ЭЦН. При этом на стыке верхнего диска и корпуса образуется канавка (рис. 3, a), которая углубляется вплоть до фрагментарного разрушения направляющего аппарата. Дальнейшее развитие гидроабразивного износа ЭЦН нередко приводит к перерезанию корпуса (рис. 3,  $\delta$ ) и падению части насоса с ПЭД в скважину, что обусловливает остановку скважины и сопровождается проведением дорогостоящих ремонтных работ [18, 19].



**Рис. 3.** Гидроабразивный износ направляющего аппарата (а) и перерезание насоса вследствие гидроабразивного износа (б)

*Fig. 3.* Waterjet wear of the guide unit (a) and pump cutting due to waterjet wear (b)

Специфические условия работы погружного оборудования, с учетом того, что затраты на остановку, подъем, ремонт и повторный спуск УЭЦН зачастую превышают себестоимость самой установки, обусловливают необходимость реализации мероприятий по предотвращению и минимизации последствий гидроабразивного изнашивания [19–21].

При работе УЭЦН в водопонижающих скважинах, как правило, самым простым и эффективным способом снижения интенсивности гидроабразивного изнашивания рабочих ступеней ЭЦН является применение фильтров различных конструкций.

Параметрами, определяющими эффективность использования фильтра, являются тонкость очистки, то есть минимальный размер частиц, задерживаемых данным фильтром, и грязеемкость – максимально возможное количество задержанных фильтром частиц механических примесей до момента его полного засорения. Следует отметить, что при увеличении тонкости очистки снижается грязеемкость фильтра, а значит, уменьшается время его функционирования в скважине. И наоборот, фильтры высокой скважности с большим условным диаметром водоприемных щелей (отверстий) характеризуются большим временем работы до кольматации, так как задерживают меньшее количество твердых частиц механических примесей [22].

Известно, что от гранулометрического состава частиц твердых примесей, проходящих через рабочие ступени ЭЦН с потоком откачиваемой из скважины воды, непосредственно зависит интенсивность гидроабразивного изнашивания деталей насоса. Частицы размером менее 100 мкм изнашивают главным образом межступенчатые уплотнения, причем с малой интенсивностью. Наличие крупных частиц в откачиваемой жидкости определяет как износ металла рабочих ступеней, так и интенсификацию разрушения межступенчатых уплотнений. При измельчении крупных частиц образовавшиеся мелкие частицы примесей характеризуются неправильной формой, высокой абразивностью и изнашивающей способностью.

Опытным путем установлено, что рациональная тонкость очистки фильтров для защиты ЭЦН от гидроабразивного изнашивания составляет 200–300 мкм.

При эксплуатации водопонижающих скважин карьеров и разрезов используются два типа фильтров: скважинные и входные.

Скважинные фильтры устанавливаются на основание ПЭД с узлом уплотнения, на кожух ПЭД либо на пакер. Входные фильтры как отдельный модуль входят в состав УЭЦН и монтируются между насосной секцией и ПЭД либо между ЭЦН и гидрозащитой ПЭД (при наличии гидрозащиты).

Как указывалось выше, основным недостатком традиционных конструкций фильтров является их низкая грязеемкость. В результате механической кольматации водоприемные отверстия фильтров заклиниваются или перекрываются песком, глиной, гравием, в связи с чем удельный дебит скважин постепенно снижается, а затем происходит отказ фильтра и всей УЭЦН в целом.

Перспективным решением данной проблемы является применение различных конструкций самоочищающихся фильтров, позволяющих производить восстановление пропускной способности фильтроэлемента на месте без сложных и дорогих операций подъема и повторного спуска его в скважину [23–25]. К тому же при поддержании пропускной способности фильтра на уровне, близком к исходному, увеличивается ресурс всей УЭЦН. На сегодняшний день все известные конструкции самоочищающихся фильтров объединяет одно общее свойство – наличие привода. Конструктивно привод может быть реализован от погружного электродвигателя, набегающего на лопасти турбинного колеса или шнека потока жидкости или прямого воздействия на НКТ (подъем–спуск, поворот) [23–27].

Приведенные технические решения являются сложными как с точки зрения производства, так и с точки зрения эксплуатации. Наличие дополнительного привода значительно увеличивает стоимость самоочищающегося фильтра и снижает надежность всей УЭЦН.

Перспективным направлением развития привода для самоочищающихся фильтров является использование упругой деформации НКТ при работе в скважине. При изменении давления в колонне НКТ происходит ее деформация, а именно увеличение или уменьшение длины, что позволяет осуществлять очистку фильтра только за счет его возвратнопоступательного движения вместе с компоновкой погружного оборудования.

Характерные для водопонижающих скважин небольшие глубины установки оборудования обуславливают малые деформации колонны, следовательно, обеспечить необходимую величину возвратно-поступательного перемещения фильтра только за счет изменения давления в НКТ не представляется возможным.

Увеличить деформацию колонны НКТ при небольших глубинах водопонижающих скважин с целью сообщения самоочищающемуся фильтру возвратно-поступательного движения можно посредством использования удлинителя колонны НКТ оригинальной конструкции.

Авторами предложена конструкция самоочищающегося щелевого фильтра [28], представленная на рис. 4.

Для данного фильтра возможны как скважинный, так и входной варианты исполнения.

Щелевой входной самоочищающийся фильтр (рис. 4, *a*) состоит из перфорированной трубы -1, на поверхности которой выполнены направляющие пазы – 2. В трубе установлены подшипниковые узлы – 3, через которые проходит вал – 4, соединяемый с валами выше- и нижерасположенного оборудования, например, посредством шлицевого соединения через муфты. На конце трубы – 1 посредством установочных винтов закреплен неподвижный упор – 5. На другом конце трубы расположен подвижный упор – 6, перемещающийся в пазах – 2. С помощью установочных винтов - 7 на подвижном упоре - 6 закреплен упругий элемент - 8, который контактирует с внутренней поверхностью обсадной трубы – 9 эксплуатационной колонны и может быть выполнен, например, в виде манжеты. Между неподвижным упором – 5 и подвижным упором – 6 коаксиально трубе – 1 расположен диаметрально расширяемый упругий элемент – 10, выполненный в виде центратора из пружинной стали 60С2ХФА, на котором, в свою очередь, выполнено поперечное крепление – 11, имеющее возможность изменять диаметр при деформации. Коаксиально трубе – 1 расположен фильтрующий элемент – 12, который состоит из продольных вертикальных стержней – 13. Вертикальные продольные стержни – 13 расположены таким образом, что между ними образованы щели – 14 заданного размера.

Принцип работы данного фильтра (рис. 4, б) состоит в том, что при упругой деформации (растяжении) НКТ в результате повышения давления внутри скважинного трубопровода происходит перемещение фильтра вниз. При упругом сжатии НКТ вследствие снижения давления в трубопроводе, например, при отключении УЭЦН, происходит перемещение фильтра вверх. При этом осуществляется сближение неподвижного упора – 5, закрепленного на конце трубы – *1* и подвижного упора – *6* перемещающегося в пазах – 2 трубы – 1. Сближение неподвижного упора – 5 и подвижного упора – 6 обеспечивается благодаря наличию упругого элемента – 8, контактирующего с поверхностью обсадной трубы – 9 эксплуатационной колонны и замедляющего движение вверх подвижного упора -6 относительно остального фильтра. Вследствие сближения неподвижного упора – 5 и подвижного упора – 6 происходит сжатие расположенного между ними и коаксиально трубе – 1 диаметрально-расширяемого упругого элемента – 10. При деформации упругого элемента – 10 происходит расширение поперечного крепления – 11, которое в результате тоже деформируется и увеличивается в диаметре. Расположенный коаксиально трубе – 1 и диаметрально расширяемому упругому элементу -10 фильтрующий элемент – 12 деформируется, так как продольные вертикальные стержни – 13, из которых он состоит, закреплены на поперечном креплении – 11. Очистка фильтрующего элемента – 12 происходит из-за перемещения вертикальных продольных стержней – 13 в радиальном направлении при увеличении диаметра (расширении) поперечного крепления – 11 и, как следствие, увеличении размера щелей – 14. После очистки фильтрующего элемента – 12 благодаря запасенной энергии упругой деформации упругим диаметрально расширяемым элементом - 10 и поперечным креплением -11 происходит возвращение подвижного упора – 6и стержней – 13 в исходное положение.

В дополнение к самоочищающемуся фильтру авторы предлагают использовать удлинитель колонны насосно-компрессорных труб, конструкция которого приведена на рис. 5.



**Рис. 4.** Самоочищающийся щелевой фильтр: а) фильтрующий элемент в рабочем положении; б) очистка фильтрующего элемента

Fig. 4. Self-cleaning slit filter: a) filter element in working position; b) cleaning the filter element

В нефтяной отрасли хорошо известны и отработаны в применении различные компенсаторы термобарических изменений длины колонны труб [29, 30]. Они предназначены для компенсации хода колонны труб вниз и/или вверх с одновременным гашением колебаний, а также для компенсации температурных деформаций, возникающих в колонне НКТ вследствие изменений температуры скважинной среды.

Удлинитель колонны НКТ, конструкция которого запатентована авторами [31], аналогичен по принципу действия компенсаторам термобарических изменений длины колонны труб, но предназначен для противоположных целей, а именно для увеличения деформации колонны НКТ с целью сообщения самоочищающемуся фильтру возвратнопоступательного движения.

Удлинитель содержит корпус – 1, внутри которого коаксиально расположены полый подвижный шток – 2, пружина – 3 и разделительные элементы – 4, установлен переходник – 5 для соединения с колонной НКТ. Снаружи вдоль корпуса – 1 уложена электрическая линия – 6 в виде спирали. К по-

лому подвижному штоку – 2 присоединен поршень - 7. Внутри поршня - 7 выполнено коаксиально расположенное сквозное отверстие – 8 для подачи жидкости, перекачиваемой насосом. На внешней стороне поршня - 7 выполнены по меньшей мере два направляющих паза – 9 под ограничительные винты – 10, ввинчиваемые с внешней стороны корпуса. В кольцевом зазоре между подвижным штоком и корпусом для разобщения внутренней полости устройства и затрубного пространства размещены уплотнения – 11. Разделительные элементы – 4 установлены между пружиной и уплотнениями в указанном кольцевом зазоре. Удлинитель колонны НКТ выполнен с возможностью соединения с колонной НКТ в верхней части с помощью переходника, а в нижней части колонна НКТ присоединяется к полому подвижному штоку.

Компоновка УЭЦН в водопонижающей скважине с установленными самоочищающимся фильтром и удлинителем колонны НКТ приведена на рис. 6.



**Puc. 5.** Конструкция удлинителя НКТ **Fig. 5.** Tubing extension design



- Рис. 6. Компоновка УЭЦН с установленными самоочищающимся фильтром и удлинителем колонны НКТ: 1 – колонна НКТ; 2 – удлинитель колонны НКТ; 3 – ЭЦН; 4 – самоочищающийся фильтр; 5 – ПЭД; 6 – электрическая линия; 7 – клямсы
- **Fig. 6.** Layout of the ESP with a self-cleaning filter and an extension of the tubing column installed: 1 tubing column; 2 tubing column extension; 3 ESP; 4 self-cleaning filter; 5 submersible electric motor; 6 electric line; 7 cable fastening belt (for tubing)

По исходным данным, приведённым в таблице, выполнен расчет деформации колонны НКТ и удлинителя колонны НКТ вследствие изменения рабочих давлений в скважинном трубопроводе.

Концентрация механических примесей в откачиваемой из водопонижающих скважин жидкости составляет менее 10 г/м<sup>3</sup>. Выбросы механических примесей происходят залпово, то есть непостоянны во времени. Учитывая, что на входе в насос стоит фильтр, который задерживает неопределённую долю крупных частиц и пропускает через насос неопределённую долю мелких частиц, принимаем, что поток жидкости, протекающий в НКТ, является однофазным.

Известно, что колонна НКТ деформируется на величину  $\Delta_{\kappa}$  при ее заполнении жидкостью и создании избыточного устьевого давления  $P_{\text{уст}}$ . Значение  $\Delta_{\kappa}$  для колонны, состоящей из труб одного диаметра с одной толщиной стенки, рассчитывается по формуле:

$$\Delta_{\rm K} = \frac{10^{-4} L^2}{2E} \Big[ \gamma - 2\gamma_{\rm sc} \left( 1 - \mu \right) \Big] + \frac{\left( 1 - 2\mu \right) F_{\rm np} L P_{\rm ycr}}{EF}, \quad (1)$$

где  $\Delta_{\kappa}$  – величина деформации колонны НКТ, м; L – длина колонны НКТ, м; E – модуль упругости материала труб НКТ, МПа;  $\mu$  – коэффициент Пуассона материала труб НКТ;  $\gamma$  – удельный вес труб НКТ, Н/м<sup>3</sup>;  $\gamma_{\pi}$  – удельный вес жидкости в НКТ, Н/м<sup>3</sup>;  $F_{np}$  – площадь проходного канала труб НКТ, м<sup>2</sup>; F – площадь кольцевого поперечного сечения труб НКТ, м<sup>2</sup>;  $P_{ycr}$  – давление на устье скважины, МПа [32].

При заполненной колонне НКТ левая часть выражения (1) является постоянной величиной, то есть:

$$\frac{10^{-4}L^2}{2E} \left[ \gamma - 2\gamma_* \left( 1 - \mu \right) \right] = \text{const.}$$

Таким образом, величина деформации  $\Delta_{\kappa}$  при заданном значении  $P_{yct}=1$  МПа (таблица) определяется выражением:

$$\Delta_{\rm K} = \frac{\left(1 - 2\mu\right)F_{\rm np}LP_{\rm ycr}}{EF}$$

Для расчета деформации удлинителя колоны НКТ необходимо рассчитать деформацию кольцевой пружины.

Деформация кольцевой пружины удлинителя НКТ происходит под действием осевого усилия, создаваемого давлением в колонне НКТ, которое рассчитывается по формуле:

$$P = (P_{y_{\text{CT}}} + P_{\#} + \Delta P) \frac{\pi \cdot \left[ d_{_{\text{K,B}}} - (D_{_{\text{HKT}}} - 2t)^2 \right]}{4} + mg,$$

где  $P_{\rm ycr}$  – давление на устье скважины, МПа;  $P_{\rm ж}$  – давление столба жидкости, МПа;  $\Delta P$  – потери давления, вызванные трением, МПа;  $d_{\rm K.B}$  – диаметр внутренней стенки корпуса удлинителя, мм;  $D_{\rm HKT}$  – наружный диаметр трубы НКТ, м; t – толщина стенки трубы НКТ, м; m – масса ЭЦН+ПЭД, кг.

Hacoc/Pump	-	ЭЦВ 8-25-400
Производительность, м³/ч/Capacity, m³/h	$Q_{\rm H}$	25
Номинальный напор, м/Nominal pressure, m		400
Масса ЭЦН+ПЭД, кг/Weight of ESP+submersible motor, kg		198
Труба НКТ		114×7,0 – E
Tubing	-	ГОСТ 633-80
Наружный диаметр трубы НКТ, мм/Tubing pipe outer diameter, mm	$D_{\rm hkt}$	114,3
Внутренний диаметр трубы НКТ, мм/Tubing pipe inner diameter, mm	$d_{{}_{ m HKT}}$	100,3
Толщина стенки трубы HKT, мм/Tubing pipe wall thickness, mm	t	7
Материал труб/Pipe material	-	30XMA
Модуль упругости материала труб, МПа/Pipe material modulus of elasticity, MPa	Ε	2,08.105
Коэффициент Пyaccoнa/Poisson's ratio	μ	0,3
Длина колоны, м/Column length, m	L	50, 100300,
Плотность перекачиваемой жидкости ρ, кг/м³/Pumped liquid density, kg/m³	ρ	1000
Динамическая вязкость воды, MПа·c/Water dynamic viscosity, MPa·s	η	1,002
Давление на устье скважины, МПа/ Pressure at the wellhead, MPa	P <sub>VCT</sub>	1
Диаметр внутренней стенки корпуса удлинителя, мм/Diameter of the inner wall of the extension housing, mm	d <sub>к.в</sub>	135
m		Кольцевая
Типо с раста системата удлинителя	-	пружина
Type of elastic extension element		Ring spring
Высота кольца, мм/Ring height, mm		20
Зазор между торцами колец, мм/Gap between the ends of the rings, mm		10
Число колец пружины, включая опорные, шт/Number of spring rings, including support ones, pcs.		101
Зазор между внутренним диаметром пружины и НКТ, мм		3
Gap between the spring inner diameter and the tubing, mm	3	5
Угол между контактной поверхностью и осью пружины, град		17
Angle between the contact surface and the spring axis, degrees	Ч	17
Наружный диаметр пружины без нагрузки, мм/Outer diameter of the spring without load, mm	D <sub>пр.н</sub>	133
Внутренний диаметр пружины без нагрузки, мм/Inner diameter of the spring without load, mm	$d_{\rm пр.вн}$	120
Диаметр, проходящий через центр масс наружного кольца, мм	D.,	129
Diameter passing through the center of mass of the outer ring, mm	Dh	127
Диаметр, проходящий через центр масс внутреннего кольца, мм	d <sub>B</sub>	124
Diameter passing through the center of mass of the inner ring, mm		
Материал пружины/Spring material	-	65C2BA
Модуль упругости материала пружины, MПa/Spring material modulus of elasticity, MPa	E	2,1·10 <sup>5</sup>
Предел текучести, MПa/Yield strength, MPa	σ <sub>т</sub>	1370
Коэфициент трения (сталь по стали)/Friction coefficient (steel on steel)	f	0,16

Таблица. Исходные данные для расчета колонны НКТ и удлинителя колонны НКТ

 Table.
 Initial data for calculating the tubing string and tubing string extension

Под действием осевого усилия наружные кольца испытывают деформацию растяжения, внутренние – сжатия [33].

Растягивающее напряжение в наружном кольце рассчитывается по формуле:

$$\sigma_{\rm p} = \frac{P}{\pi F_{\rm \mu} t g(\beta + \varphi)},$$

где  $F_{\rm H}$  – площадь сечения наружного кольца, м;  $\beta$  – угол между контактной поверхностью и осью пружины, град;  $\phi$  – угол трения, град.

Аналогично рассчитываются напряжения сжатия во внутреннем кольце:

$$\sigma_{\rm cm} = \frac{P}{\pi F_{\rm B} tg(\beta + \varphi)},$$

Увеличение диаметра наружного кольца:

$$\Delta_{\rm H} = D_{\rm H} \frac{\sigma_{\rm p}}{E},$$

где  $D_{\rm H}$  – диаметр, проходящий через центр масс наружного кольца, м; E – модуль упругости материала пружины, МПа.

Уменьшение диаметра внутреннего кольца:

$$\Delta_{\rm b} = d_{\rm b} \frac{\sigma_{\rm cm}}{E},$$

где  $d_{\rm B}$  – диаметр, проходящий через центр масс внутреннего кольца, м.

Осевое перемещение наружного кольца относительно внутреннего рассчитывается по формуле:

$$\delta = \frac{\Delta_{\rm H} + \Delta_{\rm B}}{2 \text{tg}\beta} = \frac{1}{2E \text{tg}\beta} (D_{\rm H} \sigma_{\rm p} + d_{\rm B} \sigma_{\rm cm}).$$
(2)

При равенстве сечений наружного и внутреннего колец ( $F_{\rm H}+F_{\rm B}=F$ ), иначе говоря, при равенстве абсолютных величин напряжений в наружном и внутреннем кольцах ( $\sigma_{\rm p} = \sigma_{\rm cw} = \sigma$ ) формула (2) приобретает вид:

$$\delta = \frac{\sigma}{E \text{tg}\beta} \frac{D_{\text{H}} + d_{\text{B}}}{2} = \frac{\sigma}{E \text{tg}\beta} D_{\text{cp}}$$

где  $D_{cp}$  – средний диаметр пружины, м.

Полная осадка пружины под действием осевого усилия с учетом того, что опорные кольца участвуют в работе пружины, упруго сжимаясь под действием нагрузки:

$$\lambda = (i-1)\delta = \frac{\sigma(i-1)}{E \text{tg}\beta} D_{\text{cp}}, \qquad (3)$$

где *i* – общее число колец пружины, включая опорные.

Если опорные кольца – внутренние и плотно центрированы в тарелках пружины, то есть лишены возможности сжиматься, то формула (3) принимает следующий вид:

$$\lambda = \frac{\sigma}{E \text{tg}\beta} \Big[ D_{\text{cp}}(i-3) + D_{\text{H}} \Big].$$

В результате расчета деформации колонны НКТ и удлинителя колонны НКТ, согласно исходным данным таблицы, получен график (рис. 7). Анализ полученных данных (рис. 7) показывает, что сообщение самоочищающемуся фильтру возвратно-поступательного движения с целью очистки его фильтроэлемента при небольших глубинах водопонижающих скважин возможно с применением удлинителя колоны НКТ, который обеспечивает необходимое удлинение колонны НКТ и управляемое возвратно-поступательного перемещение самоочищающегося фильтра внутри скважины относительно эксплуатационной колонны.

Изменение устьевого давления в НКТ за счет перекрытия задвижки на поверхности может привести к гидравлическому удару, т. е. к кратковременному, но резкому и сильному повышению давления в трубопроводе при внезапном торможении двигавшегося по нему потока жидкости.

Повышение давления при гидравлическом ударе рассчитывается по формуле Жуковского [34]:

$$\Delta P_{\rm vir} = \rho c \Delta v, \tag{4}$$

где  $\Delta P_{yg}$  – повышение давления, Па;  $\rho$  – удельная плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $\Delta v$  – произошедшее изменение скорости (скорость до закрытия задвижки), м/с; c – скорость распространения ударной волны, м/с.



🗕 🔶 • Деформация колоны НКТ 🚤 • Деформация удлинителя НКТ 🗕 🖛 Общая деформация колоны и удлинителя НКТ

**Рис. 7.** График зависимости величины деформации колонны НКТ и удлинителя НКТ от глубины водопонижающей скважины при P<sub>ycm</sub>=1 МПа: 1 – деформация колонны НКТ; 2 – деформация удлинителя колонны НКТ; 3 – общая деформация колонны и удлинителя колонны НКТ

**Fig. 7.** Graph of the dependence of the deformation value of the tubing string and the tubing extension on the depth of the dewatering well at a wellhead pressure of 1 MPa: 1 – deformation of the tubing column; 2 – deformation of the tubing column extension; 3 – general deformation of the column and the tubing column extension

Скорость распространения волны гидравлического удара, определяется по формуле Корвега– Жуковского [35]:

$$c = \frac{\sqrt{E_{x}/\rho}}{\sqrt{1 + (d_{yyr}/t)(E_{x}/E)}},$$
 (5)

где  $E_{\rm m}$  – модуль объемной упругости жидкости, Па, для воды  $E_{\rm m}$ =2060·10<sup>6</sup> Па.

В результате расчета по формулам (4), (5) получены значения скорости распространения ударной волны c=1343 м/с и повышения давления при гидравлическом ударе  $\Delta P_{va}=1,18$  МПа.

В предлагаемой компоновке УЭЦН (самоочищающийся фильтр+удлинитель колонны НКТ) в колонну насосно-компрессорных труб включен податливый элемент (демпфер), который деформируется при изменении давления в трубопроводе, тем самым гасит ударную волну. К тому же мгновенное закрытие задвижки в реальных условиях невозможно, что уменьшает максимальное повышение давления по сравнению с теоретическим значением, полученным расчетным путем. Поэтому вероятность разрушения трубопровода или элементов УЭЦН вследствие гидроудара в рассматриваемой ситуации близка к нулю, что и подтверждается практикой работы скважинных насосных установок в условиях горных предприятий.

#### Заключение

В статье рассмотрена задача снижения обводненности пород на предприятиях, ведущих открытую разработку месторождений полезных ископаемых, и повышения наработки насосного оборудования водопонижающих скважин, функционирующего в условиях интенсивного гидроабразивного изнашивания. Наиболее простым, часто используемым и рентабельным способом защиты погружных скважинных насосов от гидроабразивного износа является применение фильтров. Однако время их эффективной работы ограничено малой грязеёмкостью фильтроэлементов.

Авторами предложено и обосновано решение задачи по повышению наработки УЭЦН в водопонижающих скважинах, осложненных интенсивным выносом частиц механических примесей, посредством применения самоочищающихся фильтров оригинальной конструкции. Возможность самоочистки фильтра позволяет восстановить проницаемость фильтроэлемента и продолжить эксплуатацию УЭЦН без проведения спускоподъемных операций, требующих значительных временных и материальных затрат.

Перспективным направлением развития привода для самоочищающихся фильтров является использование деформации НКТ. Характерные для водопонижающих скважин небольшие глубины обуславливают недостаточные для очистки фильтроэлемента величины возвратно-поступательных перемещений. Авторами предложено использование удлинителя колонны НКТ оригинальной конструкции, который обеспечит необходимое управляемое возвратно-поступательное перемещение самоочищающегося фильтра относительно эксплуатационной колонны скважины.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Мироненко В.А., Фисенко Г.Л. Руководство по дренированию карьерных полей. Л.: Изд-во ВНИМИ, 1968–1970. Т. 3. 171 с.
- 2. Мироненко В.А., Фисенко Г.Л. Дренаж карьерных полей. М.: Недра, 1972. 184 с.
- 3. Эффективность функционирования карьерного экскаватора, как эргатической системы / Д.А. Шибанов, С.Л. Иванов, Е.И. Шешукова, Е.С. Недашковская // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2023. № 11-1. С. 144–158. DOI: 10.25018/0236 1493 2023 111 0 144
- 4. Абдельвахаб А., Михайлов А.В. Влияние железорудной пыли на изнашивание поверхности штоков гидроцилиндров карьерного экскаватора // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2023. № 11-1. С. 5–23. DOI: 10.25018/0236 1493 2023 111 0 5.
- 5. К проблеме совершенствования рабочего инструмента горных выемочных машин / В.В. Габов, Д.А. Задков, Нгуен Ван Суан, М.С. Хамитов, В.В. Молчанов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2022. № 6-2. С. 205–222. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2022\_62\_0\_205.
- 6. Sudarikov A., Muratbakeev E., Zvonarev I. Modeling of mine workings intersections in KOMPAS 3D program // Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1333 (8). № 082012. DOI: 10.1088/1742-6596/1333/8/082012.
- Effect of gas presence on erosive wear of split-vane electrical submersible pump / G. Morrison, Yi Chen, D. Steck, Yiming Chen, Changrui Bai, Abhay Patil // Texas A&M University, College Station, TX 46th Turbomachinery & 33rd pump symposia. – Houston, Texas, 2017. – P. 80–86.
- 8. Липницкий Н.А., Огородников Р.Г., Устинова Я.В. Создание имитационной модели работы подземных усреднительных складов руды рудника сложноструктурных соляных месторождений // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2023. № 1. С. 142–158. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2023\_1\_0\_142.
- Mathematical simulation of transient operation modes of an electric drive of a centrifugal pump for a slurry pipeline / A. Korzhev, O. Bolshunova, I. Voytyuk, A. Vatlina // Scientific Conference on Energy, Environmental and Construction Engineering-2019. – 2019. – Vol. 140. DOI: 10.1051/e3sconf/201914004012.
- The influence of technological changes in energy efficiency on the infrastructure deterioration in the energy sector / M. Shabalov, Yu. Zhukovskiy, A. Buldysko, B. Gil, V. Starshaia // Energy Reports. – 2019. – Vol. 7. – P. 2664–2680. DOI: 10.1016/j.egyr.2021.05.001.

- Исследование гидроабразивного износа рабочих ступеней скважинных электроцентробежных насосов, перекачивающих жидкости с высоким содержанием механических примесей / Д.И. Шишлянников, С.А. Лавренко, В.Ю. Зверев, А.К.Муравский, А.Ю. Микрюков // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2023. – № 7. – С. 5–20. DOI: 10.25018/0236 1493 2023 7 0 5.
- Изучение особенностей кинетики процесса получения окатышей из красного шлама в потоке водорода / А.А. Халифа, В.Ю. Бажин, Я.В. Устинова, М.Э.Х. Шалаби // Записки Горного института. – 2022. – Т. 254. – С. 261–270. DOI 10.31897/PMI.2022.18.
- Multiphase-flow modeling based on experimental testing: an overview of research facilities worldwide and the need for future developments / G. Falcone, C. Teodoriu, K. Reinicke, O. Bello // SPE Projects, Facilities & Construction. 2008. Vol. 3. P. 1–10. DOI: 10.2118/110116-PA.
- 14. Vasilyeva M.A. Modeling of wave processes when the heterogeneous flow is moving in a low-frequency magnetic peristaltic pump of pulsating type // Vibroengineering Procedia. 2019. № 25. P. 111–115. DOI: 10.21595/vp.2019.20751.
- Experimental investigation on the performance of Electrical Submersible Pump (ESP) operating with unstable water/oil emulsions / N. Bulgarelli, J. Biazussi, W. Monte Verde, C. Perles, M. Castro, A. Bannwart // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2021. – Vol. 197. DOI: 10.1016/j.petrol.2020.107900.
- 16. Device for integrated diagnostics of mining machines triboelements / I. Gorlov, S. Ivanov, V. Knyazkina, D. Iakupov // International Conference on Innovations, Physical Studies and Digitalization in Mining Engineering, E3S Web of Conferences 326, 00001. 2021. DOI: 10.1051/e3sconf/202132600001.
- Iakovleva E., Sychev Yu. The complex system of power quality control and improvement for minimization of deleterious effect on environment in conditions of oil production enterprises // Journal of Ecological Engineering. – 2017. – Vol. 18. – № 3. – P. 43–47. DOI: 10. 12911/22998993/69356.
- Flow visualization in centrifugal pumps. A review of methods and experimental studies / R. Perissinotto, W. Monte Verde, J. Biazussi, N. Bulgarelli, W. Fonseca, M. Castro, E. Franklin, A. Bannwart // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2021. – Vol. 203. DOI: 10.1016/j.petrol.2021.108582.
- 19. Public-private partnership as a tool of sustainable development in the oil-refining sector: Russian case / I. Filatova, L. Nikolaichuk, D. Zakaev, I. Ilin // Sustainability (Switzerland). 2021. Vol. 13. № 9. DOI: 10.3390/su13095153.
- 20. Fossil energy in the framework of sustainable development: analysis of prospects and development of forecast scenarios / Yu. Zhukovskiy, D. Batueva, A. Buldysko, B. Gil, V. Starshaia // Energies. 2021. Vol. 14. DOI: 10.3390/en14175268.
- Vasilyev V., Kholmskiy A., Sankovsky A. Determination of main vertical ore-lift shaft location in two planes // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2018. – Vol. 194. – № 8. DOI: 10.1088/1755-1315/194/8/082043.
- 22. Ivanov S., Knyazkina V., Myakotnykh A. Recording gear-type pump acoustic signals for assessing the hydraulic oil impurity level in a hydraulic excavator transmission // International Conference on Innovations, Physical Studies and Digitalization in Mining Engineering, E3S Web of Conferences 326. 2021. № 00014. DOI: 10.1051/e3sconf/202132600014.
- 23. Фильтрующее скважинное устройство: пат. № 2543247, Российская федерация, С1; заявл. 12.02.2014, опубл. 27.02.2015, Бюл. № 6. 10 с.
- 24. Самоочищающийся скважинный фильтр: пат. № 2618248, Российская федерация, С1; заявл. 28.04.2016; опубл. 03.05.2017, Бюл. № 13. 8 с.
- 25. Самоочищающийся скважинный фильтр: пат. № 2338871, Российская федерация, С1; заявл. 09.01.2007; опубл. 20.11.2008, Бюл. № 32. 8 с.
- 26. Самоочищающийся фильтр для защиты УЭЦН: пат. № 2792939, Российская федерация, С1; заявл. 24.05.2022; опубл. 28.03.2023, Бюл. № 10. 7 с.
- 27. Самоочищающийся скважинный фильтр и способ его промывки без извлечения: пат. № 2789218, Российская федерация, С1; заявл. 21.02.2022; опубл. 31.01.2023, Бюл. № 4. 14 с.
- 28. Щелевой фильтр: пат. № 2807658, Российская федерация, С1; заявл. 11.07.2023, опубл. 21.11.2023, Бюл. № 33. 11 с.
- 29. Компенсатор термобарических изменений длины колонны труб с гашением продольных колебаний: пат. № 2566352, Российская федерация, С1; заявл. 17.06.2014, опубл. 27.10.2015, Бюл. № 30. 8 с.
- 30. Пакерное оборудование для ремонта, эксплуатации и освоения скважин, каталог продукции, ООО «Югсон-Сервис». 2021–2022. 77 с. URL: https://www.yugson.ru/FILES/fl392\_5.pdf (дата обращения 10.03.2024).
- 31. Удлинитель колонны насосно-компрессорных труб: пат. № 2811050, Российская федерация, С1; заявл. 27.03.2023, опубл. 10.01.2024, Бюл. № 1. 12 с.
- 32. РД 39-1-306-79. Инструкция по расчету колонн насосно-компрессорных труб / сост. А.Е. Сароян, С.А. Уланова, В.И. Белоцерковский, В.Ф. Кузнецов, В.Н. Пчелкин. Куйбышев: Всесоюзный научно-исследовательский институт разработки и эксплуатации нефтепромысловых труб, 1980. 84 с.
- 33. Орлов П.И. Основы конструирования / под ред. П.Н. Учаева. Кн. 2. М.: Машиностроение, 1988. 542 с.
- Альтшуль А.Д., Киселев П.Г. Гидравлика и аэродинамика (основы механики жидкости). 2-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1975. – 326 с.
- 35. Ловкис Э.В., Бердышев В.Е. и др. Гидравлика и гидравлические машины. М.: Колос, 1995. 303 с.

#### Информация об авторах

**Дмитрий Игоревич Шишлянников**, доктор технических наук, профессор, доцент кафедры горной электромеханики, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; dish844@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-7395-6869

Вадим Кириллович Картавцев, инженер кафедры горной электромеханики, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; vadk10@yandex.ru; https://orcid.org/0009-0008-5379-7726

**Дмитрий Александрович Ситников**, лаборант кафедры горной электромеханики, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; stdm2023@mail.ru; https://orcid.org/0009-0003-4909-7886

**Юрий Григорьевич Коротков**, аспирант кафедры горной электромеханики, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; youuura@yandex.ru; https://orcid.org/0009-0002-9465-5819

**Анна Анатольевна Иванченко**, старший преподаватель кафедры горной электромеханики, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; anna\_ivanchenko94@mail.ru; https://orcid.org/0009-0005-9667-2606

Поступила в редакцию: 15.03.2024

Поступила после рецензирования: 19.04.2024

Принята к публикации: 19.09.2024

#### REFERENCES

- 1. Mironenko V.A., Fisenko G.L. Guidelines for the drainage of quarry fields. Leningrad, VNIMI Publ., 1968–1970. 179 p. (In Russ.)
- 2. Mironenko V.A., Fisenko G.L. Drainage of quarry fields. Moscow, Nedra Publ., 1972. 184 p. (In Russ.)
- Shibanov D.A., Ivanov S.L., Sheshukova E.I., Nedashkovskaya E.S. Efficiency of operation of a quarry excavator as an ergatic system. *Mining information and analytical bulletin*, 2023, vol. 11-1, pp. 144–158. (In Russ.) DOI: 10.25018/0236\_1493\_2023\_111\_0\_144.
- 4. Abdelwahab A., Mikhailov A.V. Iron ore dust influence on the wear sur- face of quarry excavator hydraulic cylinder rods. *Mining information and analytical bulletin*, 2023, vol. 11-1, pp. 5–23. (In Russ.) DOI: 10.25018/0236\_1493\_2023\_111\_0\_5.
- Gabov V.V., Zadkov D.A., Nguyen Van Xuan, Khamitov M.S., Molchanov V.V. To the problem of improvement the working tools of mining excavation machines. *Mining information and analytical bulletin*, 2022, vol. 6-2, pp. 205–222. (In Russ.) DOI: 10.25018/0236\_1493\_2022\_62\_0\_205.
- 6. Sudarikov A.E., Muratbakeev E.Kh., Zvonarev I.E. Modeling of mine workings intersections in KOMPAS 3D program. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1333, no. 082012. DOI: 10.1088/1742-6596/1333/8/082012.
- 7. Morrison G., Yi Chen, Steck D., Yiming Chen, Changrui Bai, Abhay Patil. Effect of gas presence on erosive wear of split-vane electrical submersible pump. *Texas A&M University, College Station, TX 46th Turbomachinery & 33rd pump symposia.* Houston, Texas, 2017, pp. 80–86.
- Lipnitsky N.A., Ogorodnikov R.G., Ustinova Ya.V. Simulation modeling of underground blending warehouse operation at structurally complex salt deposits. *Mining information and analytical bulletin*, 2023, vol. 1, pp. 142–158. (In Russ.) DOI: 10.25018/0236\_1493\_2023\_1\_0\_142.
- 9. Korzhev A.A., Bolshunova O.M., Voytyuk I.N., Vatlina A.M. Mathematical simulation of transient operation modes of an electric drive of a centrifugal pump for a slurry pipeline. *Scientific Conference on Energy, Environmental and Construction Engineering-2019*, 2019, vol. 140. DOI: 10.1051/e3sconf/201914004012.
- 10. Shabalov M.Yu., Zhukovskiy Yu.L., Buldysko A.D., Gil B., Starshaia V.V. The influence of technological changes in energy efficiency on the infrastructure deterioration in the energy sector. *Energy Reports*, 2019, vol. 7, pp. 2664–2680. DOI: 10.1016/j.egyr.2021.05.001.
- 11. Shishlyannikov D.I., Lavrenko S.A., Zverev V.Yu., Muravskiy A.K., Mikryukov A.Yu. Hydroabrasive wear of work stages of electric-centrifugal well pumps for fluids with high content of mechanical impurities. *Mining information and analytical bulletin*, 2023, no. 7, pp. 5–20. (In Russ.) DOI: 10.25018/0236\_1493\_2023\_7\_0\_5.
- 12. Khalifa A.A., Bazhin V.Y., Ustinova Y.V., Shalabi M.E. Study of the kinetics of the process of producing pellets from red mud in a hydrogen flow. *Journal of Mining Institute*, 2022, vol. 254, pp. 261–270. (In Russ.) DOI: 10.31897/PMI.2022.18.
- Falcone G., Teodoriu C., Reinicke K., Bello O. Multiphase-flow modeling based on experimental testing: an overview of research facilities worldwide and the need for future developments. SPE Projects, Facilities & Construction, 2008, vol. 3, pp. 1–10. DOI: 10.2118/110116-PA.
- 14. Vasilyeva M.A. Modeling of wave processes when the heterogeneous flow is moving in a low-frequency magnetic peristaltic pump of pulsating type. *Vibroengineering Procedia*, 2019, no. 25, pp. 111–115. DOI: 10.21595/vp.2019.20751.
- 15. Bulgarelli N.A.V., Biazussi J.L., Monte Verde W., Perles C.E., De Castro M.S., Bannwart A.C. Experimental investigation on the performance of Electrical Submersible Pump (ESP) operating with unstable water/oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, vol. 197, article 107900. DOI: 10.1016/j.petrol.2020.107900.
- Gorlov I., Ivanov S., Knyazkina V., Iakupov D. Device for integrated diagnostics of mining machines triboelements. International Conference on Innovations, Physical Studies and Digitalization in Mining Engineering, E3S Web of Conferences 326. 2021, no. 00001. DOI: 10.1051/e3sconf/202132600001.
- Iakovleva E.V., Sychev Yu.A. The complex system of power quality control and improvement for minimization of deleterious effect on environment in conditions of oil production enterprises. *Journal of Ecological Engineering*, 2017, vol. 18, no. 3, pp. 43–47. DOI: 10. 12911/22998993/69356.
- Perissinotto R., Monte Verde W., Biazussi J.L., Bulgarelli N.A.V., Fonseca W.D.P., De Castro M.S., Franklin E., Bannwart A.C. Flow visualization in centrifugal pumps. A review of methods and experimental studies. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, vol. 203, article 108582. DOI: 10.1016/j.petrol.2021.108582.
- 19. Filatova I., Nikolaichuk L., Zakaev D., Ilin I. Public-private partnership as a tool of sustainable development in the oil-refining sector: Russian case. *Sustainability (Switzerland)*, 2021, vol. 13, no. 9, article 5153. DOI: 10.3390/su13095153.

- Zhukovskiy Y.L., Batueva D.E., Buldysko A.D., Gil B., Starshaia V.V. Fossil energy in the framework of sustainable development: analysis of prospects and development of forecast scenarios. *Energies*, 2021, vol. 14, article 5268. DOI: 10.3390/en14175268.
- Vasilyev V. E., Kholmskiy A. V., Sankovsky A. A. Determination of main vertical ore-lift shaft location in two planes. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, vol. 194, no. 8, article 082043. DOI: 10.1088/1755-1315/194/8/082043.
- 22. Ivanov S., Knyazkina V., Myakotnykh A. Recording gear-type pump acoustic signals for assessing the hydraulic oil impurity level in a hydraulic excavator transmission. *International Conference on Innovations, Physical Studies and Digitalization in Mining Engineering, E3S Web of Conferences 326*, 2021, no. 00014. DOI: 10.1051/e3sconf/202132600014.
- 23. Danchenko Yu.V. Filtering downhole device. Patent RF, no. 2543247, 2015. (In Russ.)
- 24. Danchenko Yu.V., Sergienko A.V. Self-cleaning downhole filter. Patent RF, no. 2618248, 2017. (In Russ.)
- 25. Varlamov S.E., Bolotin N.B., Varlamov D.S., Nefedova E.N. Self-cleaning downhole filter. Patent RF, no. 2338871, 2008. (In Russ.)
- 26. Hafizov V.M. Sukhodeev A.V. Chaldaev S.A. Self-cleaning filter to protect the ESP. Patent RF, no. 2792939, 2023. (In Russ.)
- 27. Yarullin A.G., Latypov N.M., Viskovatykh E.N., Novikov E.A. Self-cleaning downhole filter and the method of washing it without extraction. Patent RF, no. 2789218, 2023. (In Russ.)
- 28. Kartavtsev V.K., Shishlyannikov D.I., Yuzhakov N.S., Korotkov Yu.G., Ivanchenko A.A. *Slot filter*. Patent RF, no 2807658, 2023. (In Russ.)
- 29. Malykhin I.A., Vegera N.P. Compensator for thermobaric changes in the length of the pipe column with damping of longitudinal vibrations. Patent RF, no 2566352, 2015. (In Russ.)
- 30. Packer equipment for repair, operation and development of wells, product catalog, Yugson-Service LLC, p. 77. Available at: https://www.yugson.ru/FILES/f1392\_5.pdf (accessed 10 March 2024).
- 31. Shishlyannikov D.I., Kartavtsev V.K., Dremina D.I., Korotkov Yu.G., Shishlyannikov V.I. *Extension of the tubing column*. Patent RF, no 2811050, 2024. (In Russ.)
- 32. *RD 39-1-306-79. Instructions for calculating columns of pumping and compressor pipes.* Kuibyshev, All-Union Scientific Research Institute for the Development and Operation of Oilfield Pipes Publ., 1980. 84 p. (In Russ.)
- 33. Orlov P.I. Fundamentals of design. Ed. by P.N. Uchaev. B. 2. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1988. 542 p. (In Russ.)
- 34. Altshul A.D., Kiselyov P.G. Hydraulics and aerodynamics. (Fundamentals of Fluid Mechanics). Moscow, Stroyizdat Publ., 1975. 326 p. (In Russ.)
- 35. Lovkis E.V., Berdyshev V.E. Hydraulics and hydraulic machines. Moscow, Kolos Publ., 1995. 303 p. (In Russ.)

#### Information about the author

**Dmitry I. Shishlyannikov**, Dr. Sc., Professor, Associate Professor, Perm National Research Polytechnic University, 29, Komsomolsky avenue, Perm, 614990, Russian Federation; dish844@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-7395-6869

**Vadim K. Kartavtsev**, Engineer, Perm National Research Polytechnic University, 29, Komsomolsky avenue, Perm, 614990, Russian Federation; vadk10@yandex.ru; https://orcid.org/0009-0008-5379-7726

**Dmitry A. Sitnikov**, Laboratory Assistant, Perm National Research Polytechnic University, 29, Komsomolsky avenue, Perm, 614990, Russian Federation; stdm2023@mail.ru; https://orcid.org/0009-0003-4909-7886

**Yuri G. Korotkov**, Postgraduate Student, Perm National Research Polytechnic University, 29, Komsomolsky avenue, Perm, 614990, Russian Federation; youuura@yandex.ru; https://orcid.org/0009-0002-9465-5819

**Anna A. Ivanchenko**, Senior Lecturer, Perm National Research Polytechnic University, 29, Komsomolsky avenue, Perm, 614990, Russian Federation; anna\_ivanchenko94@mail.ru; https://orcid.org/0009-0005-9667-2606

Received: 15.03.2024 Revised: 19.04.2024 Accepted: 19.09.2024 УДК 550.837.31+550.8.05 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4503 Шифр специальности ВАК: 1.6.9

## Вариации удельного электрического сопротивления как результат проявления природно-техногенных геодинамических процессов в Горловской впадине Алтае-Саянской складчатой области по данным электротомографии

## А.Е. Шалагинов<sup>™</sup>, Н.Н. Неведрова, И.О. Шапаренко, А.В. Мариненко

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, г. Новосибирск

<sup>™</sup>ShalaginovAE@ipgg.sbras.ru

Аннотация. Актуальность. В последнее десятилетие существенно выросла интенсивность разработки Горловского угольного месторождения в Новосибирской области, что приводит к формированию сейсмической активизации недр Горловской впадины в ответ на техногенное воздействие. Начиная с 2019 г. в районе месторождения фиксируются землетрясения с магнитудой более 4, ощутимые в г. Новосибирске и его пригородах. В настоящее время ущерб от природных катастроф стремительно растет. Это обусловлено многими причинами, такими как урбанизация, техногенные изменения геологической среды, возведение объектов повышенного риска, способствующих активизации негативных процессов. Поэтому разработка достоверных научно-обоснованных критериев оценки, прогноза и последствий природных и природно-техногенных опасных явлений является актуальной задачей. Своевременное выявление опасных геологических процессов позволит разработать и реализовать меры по предупреждению и ликвидации чрезвычайных ситуаций природного и природно-техногенного характера. Цель. Анализ результатов регулярных наблюдений методом электротомографии по профилю, пересекающему разломную зону, на участке исследования в Горловском прогибе для дальнейшей разработки методики измерения и программных средств автоматизированной обработки и инверсии данных мониторинга методом электротомографии. Методы. Полевые измерения, количественная интерпретация. Результаты и выводы. Представлены первые результаты регулярных наблюдений методом электротомографии по профилю, пересекающему разломную зону, на участке исследования в Горловском прогибе, полученные при инверсии полевых данных с помощью модернизированного программного комплекса DiInSo. Выявлены вариации геоэлектрических параметров, которые отражают реакцию геологической среды не только на происходящие за период наблюдений землетрясения, но и на техногенные воздействия (взрывы). Кроме того, показано, что величина вариаций зависит от магнитуды землетрясения.

**Ключевые слова:** Горловская впадина, Новосибирская область, природно-техногенные геодинамические процессы, геофизический мониторинг, электротомография, вариации геоэлектрических параметров, методика измерений, программные средства, инверсия

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-10050, https://rscf.ru/project/23-27-10050/

**Для цитирования:** Вариации удельного электрического сопротивления как результат проявления природнотехногенных геодинамических процессов в Горловской впадине Алтае-Саянской складчатой области по данным электротомографии/ А.Е. Шалагинов, Н.Н. Неведрова, И.О. Шапаренко, А.В. Мариненко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 32–43. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4503 UDC 550.837.31+550.8.05 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4503

# Electrical resistivity variations as a result of natural-technogenic seismicity in the Gorlovka depression of the Altai-Sayan folded region according to electrical tomography data

## A.E. Shalaginov<sup>™</sup>, N.N. Nevedrova, I.O. Shaparenko, A.V. Marinenko

#### Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

#### <sup>™</sup>ShalaginovAE@ipgg.sbras.ru

Abstract. Relevance. In the last decade, the intensity of development of the Gorlovka coal deposit in Novosibirsk region has significantly increased, which leads to the formation of seismic activation of the subsoil of the Gorlovka depression in response to technogenic impact. Since 2019, earthquakes with a magnitude of more than 4 have been recorded in the field area, felt in Novosibirsk and its suburbs. Currently, damage from natural disasters has been rapidly growing. This happens due to many reasons, such as urbanization, population growth, man-made changes in the geological environment, construction of high-risk facilities that contribute to the activation of negative processes. Therefore, the development of trustworthy criteria for the assessment, forecast and consequences of natural and man-made hazardous phenomena is an urgent task. Timely identification of dangerous geological processes will make it possible to develop and implement measures to prevent and eliminate emergencies of a natural and man-made nature. Aim. Analysis of the results of regular observations by electrical tomography along a profile crossing the fault zone at the study site in the Gorlovka trough for further development of measurement techniques and software for automated processing and interpretation of monitoring data. Methods. Field works, quantitative interpretation Results and conclusions. The authors have obtained the first results of regular observations using electrical tomography along a profile crossing the fault zone at the study site in the Gorlovka trough, interpreting field data using the modernized DiInSo software package. It was found that the identified variations in geoelectric parameters reflect the response of the geological environment both to earthquakes occurring during the observation period and to man-made impacts (explosions). Furthermore, it is demonstrated that the fluctuations magnitude is influenced by the earthquake magnitude.

**Keywords:** Gorlovskaya depression, Novosibirsk region, natural-technogenic seismicity, geophysical monitoring, electrical tomography, geoelectrical parameters variation, measurement technique, software tools, inversion

Acknowledgements: The study was funded by the Russian Science Foundation no. 23-27-10050, https://rscf.ru/project/23-27-10050/

**For citation:** Shalaginov A.E., Nevedrova N.N., Shaparenko I.O., Marinenko A.V. Electrical resistivity variations as a result of natural-technogenic seismicity in the Gorlovka depression of the Altai-Sayan folded region according to electrical tomography data. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 32–43. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4503

#### Введение

Горловский прогиб расположен на правобережье р. Оби в юго-восточной части Новосибирской области, в 100 км к югу от г. Новосибирска, на юге Искитимского района. Эта узкая впадина шириной всего от 2 до 15 км и длиной около 120 км разделяет северо-западную часть Салаирского антиклинория и Колывань-Томскую складчатую зону. На территории впадины разведаны уникальные месторождения антрацита. Их промышленная разработка начата еще в 1930 г., вначале открытым способом и далее в 1980–1990 г. разрабатывались месторождения как в шахтах (Листвянское), так и на разрезах (Горловское, Ургунское). В настоящее время в разработке Колыванское (Северный, Крутихинский, Восточный участки), Ургунское и Горловское месторождения [1, 2]. Уровень добычи постоянно растет.

Сейсмологами Алтае-Саянского филиала Единой Геофизической службы РАН в последние годы зафиксирован целый ряд землетрясений с магнитудами, достигающими 4 и более единиц, непосредственно на территории Горловской впадины. Значительное число эпицентров этих событий приурочены к районам интенсивной добычи угля открытым способом. По мнению сейсмологов, в последнее время повысилась наведенная сейсмичность данного региона, т. е. усиление сейсмической активности связано не только с природными, но и с техногенными воздействиями. Большая часть гипоцентров происходящих землетрясений находится на глубинах менее 8 км с характерным механизмом (взброс) [3].

График повторяемости землетрясений в Горловской впадине имеет иной наклон, чем для природных землетрясений Алтае-Саянской горной области. Учитывая высокую интенсивность добычи антрацита, а также аналогию по механизмам очагов с техногенными землетрясениями Кузбасса, сейсмологи предполагают, что землетрясения с эпицентрами вблизи угольных карьеров связаны с техногенной сейсмичностью, которая является результатом изменения природного напряженного состояния геосреды при сильном антропогенном воздействии на неё. Учитывая возросший уровень сейсмичности и увеличивающиеся масштабы добычи угля в этом районе, нельзя исключить развитие сейсмического процесса до более существенных магнитуд. Нагрузки на вмещающую среду, обусловленные техногенным воздействием, не успевают перераспределяться в массиве горных пород, что способно существенно повысить сейсмичность этой территории. При этом создается реальная опасность для промышленной и жилой инфраструктуры. Ощутимые землетрясения, происходящие в районе крупных населенных пунктов и предприятий повышенной ответственности, требуют внимательного изучения их генезиса и создаваемой сейсмической опасности. Очевидно, что в данной ситуации независимо от природы землетрясений актуальны регулярные наблюдения за развитием геодинамических процессов в Горловской впадине [4, 5].

По многолетним наблюдениям на прогностических полигонах во многих странах мира было выявлено, что наблюдаются вариации геофизических полей, в том числе и электромагнитных, связанные с процессами подготовки сейсмических событий [6–10]. Анализ результатов показал, что к одному из эффективных прогностических наблюдений относиться мониторинг на постоянном токе [11–14]. В последнее время электротомография все чаще применяется в задачах мониторинга различных геологических процессов [15–17].

В настоящее время Горловский прогиб относится к недостаточно изученным районам Алтае-Саянской области. Геофизические работы проводились только в 70-х гг. прошлого столетия. В 2020 г. сотрудниками лаборатории электромагнитных полей Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН начаты измерения комплексом методов наземной электроразведки для изучения геоэлектрического строения Горловского прогиба с целью получения геоэлектрических характеристик отложений осадочного выполнения, выявления разломных структур [18, 19]. В 2023 г. на основе полученных сведений о строении и дополнительных опытно-методических работ в период с мая по ноябрь были выполнены мониторинговые наблюдения методом электротомографии (ЭТ) по профилю, пересекающему одно из юго-восточных разломных ограничений Горловского прогиба.

Целью данной статьи является анализ результатов регулярных наблюдений методом ЭТ по профилю, пересекающему разломную зону, на участке исследования в Горловском прогибе для дальнейшей разработки методики измерения и программных средств автоматизированной обработки и инверсии данных мониторинга методом ЭТ. Обработка, интерпретация и анализ данных мониторинга методом ЭТ осуществляется с использованием модернизированного программного комплекса моделирования И инверсии Direct-Inverse-Solver (DiInSo). Этот комплекс, предназначенный ранее для решения прямых 3D и обратных 2D/3D задач ЭТ, был дополнен графом обработки данных мониторинга на основе теоретического анализа разных схем регуляризации [20]. В статье приведены результаты интерпретации полевых данных мониторинга с помощью новой версии программы DiInSo.

Выбор участка исследования основывался на анализе предшествующих результатов многолетних регулярных наблюдений в сейсмоактивной зоне Горного Алтая. Из анализа получено, что именно в зонах влияния разломов по величине вариаций геоэлектрических параметров можно выделить активные и потенциально сейсмогенерирующие разломы, в области которых может произойти крупное землетрясение [21]. Таким образом, был выбран участок, где по данным методов электроразведки выделена разломная структура, положение которой хорошо согласуется с геологическими данными. Участок исследования находится в районе п. Легостаево Искитимского района Новосибирской области в сейсмоактивной зоне Горловского прогиба, где в последние годы происходят сейсмические события с магнитудой 3-4 и более [22].

# Геологическое и гидрогеологическое строение участка исследования

Геологические данные и сведения о гидрогеологии используются в качестве априорных как на этапе полевых работ, так и в ходе интерпретации полевых данных электроразведки, а также для верификации результатов. Горловский прогиб расположен между северо-западной окраиной Салаирского кряжа и Колывань-Томской складчатой зоной, длительное развитие которых оказало огромное влияние на его строение. В Колывань-Томской складчатой области, оформившейся в эпоху герцинской складчатости, происходили активные тектонические движения, а Салаирский кряж являлся упором, как жесткая консолидированная глыба. Эти факторы сказались на конфигурации Горловского прогиба, вытянутого по простиранию с небольшой шириной. Для него характерна высокая напряженность тектонических деформаций.

По современным геологическим представлениям Горловский прогиб – узкая грабен-синклиналь, протянутая с северо-востока на юго-запад. Локальные складки вдоль простирания впадины часто являются запрокинутыми. В целом чередуются антиклинальные и синклинальные складки, осложненные складчатостью более мелких порядков с локальными разломами. Из-за расположенного здесь в раннем палеозое мелководного бассейна на территории прогиба возникло большое количество органогенных осадочных пород, таких как известняки, каменный уголь [2].

В геологическом строении района принимают участие отложения верхнего девона, карбона и перми, перекрытые мощной корой выветривания мел-палеогенового возраста, а также рыхлыми неогеновыми и четвертичными отложениями. Средняя и нижняя части разреза представлены континентальными и морскими отложениями соответственно. Метаморфизм пермских углей достигает антрацитовой стадии. Горловский угольный бассейн характеризуется крупнейшими в России запасами антрацита. Максимальная угленосность в Горловском прогибе приурочена к отложениям ранней перми, которые специалистами-геологами сопоставляются с аналогичными породами Кузбасса (рис. 1) [23].

Сопряжение Горловского прогиба с соседними региональными геологическими структурами происходит по крупным разломам. Горловский прогиб граничит с Салаирскими структурами по серии разломных нарушений (на разных участках) – Чемской, Доронинский и Томский разломы. От Колывань-Томской зоны он отделен также разломной зоной, включающей Подъяковский и Митрофановский разломы. По геологическим и геофизическим данным разрывные нарушении являются надвигами юго-восточной вергентности. Для горных пород Горловского прогиба характерно развитие напряженной линейной складчатости и интенсивное рассланцевание.



**Рис. 1.** Фрагмент государственной геологической карты Российской федерации (масштаб 1:200000, лист N-44-XVIII, Черепаново) с указанием участка исследования

Fig. 1. Fragment of the state geological map of the Russian Federation (scale 1:200000, sheet N-44-XVIII, Cherepanovo) indicating the study area
Наиболее древняя система глубинных разрывных нарушений, развитых на площади работ, имеющая северо-восточное простирание, заложилась в конце раннего кембрия в инверсионную стадию каледонского цикла на фоне общего растяжения земной коры и интенсивно активизировалась в заключительную стадию герцинского цикла тектогенеза. Она представляет собой долгоживущие разрывные нарушения сбросового характера, отделяющие раннепалеозойские комплексы северозападного Салаира от комплексов среднегопозднего палеозоя Горловской грабен-синклинали, к которым относится крупный Чемской разлом. Амплитуда разрывных нарушений по сместителю изменяется в широких пределах: от нескольких сотен метров до 3-5 км. Чемской разлом хорошо фиксируется по геологическим и геофизическим данным. В гравитационном поле ему соответствует градиентная зона, разделяющая область отрицательной аномалии над Горловским прогибом и региональной положительной аномалии над Салаиром. Еще более контрастно он отражается в магнитном поле, отделяя область повышенного знакопеременного поля на юго-востоке от более спокойного пониженного поля над Горловским прогибом, амплитуды смещений значительные.

Вторая система более мелких разрывных нарушений заложилась в орогенный этап развития Колывань-Томской структурной зоны. В обстановке сжатия формировались надвиговые структуры, в результате чего отложения Горловского прогиба были надвинуты на структуры северо-западного Салаира [23].

По гидрогеологическим характеристикам Горловская впадины относится к зоне сочленения Алтае-Саянской складчатой гидрогеологической области с Западно-Сибирским артезианским бассейном.

На её территории выделяются два водоносных комплекса – зон трещиноватости домезозойских образований и мезозойско-кайнозойских отложений. В водоносных горизонтах трещиноватых зон метаморфизованных и дислоцированных домезозойских отложений разного состава и возраста наблюдаются напорные и слабонапорные воды. Они питаются как за счет вертикальной фильтрации, так и за счет подтока с юго-восточных соседних областей Салаирского кряжа. Второй комплекс связан в основном с покровным кайнозойским чехлом, мощность которого колеблется, достигая на отдельных участках 50 и 150 м, и объединяет грунтовые и слабонапорные воды преимущественно четвертичных отложений. Питание подземных вод первых от поверхности водоносных отложений происходит за счет инфильтрации атмосферных осадков и таяния снега. Залегающие ниже подземные воды неогеновых отложений питаются за счет фильтрации грунтовых вод через разделяющие глинистые слои неогенового возраста или глины коры выветривания, что обусловливает их циркуляцию и накопление в зоне сочленения водоносного горизонта с водоупором. Оба водоносных комплекса местами гидравлически связаны между собой, местами разделены глинистыми породами коры выветривания палеозойских пород или неогеновыми глинами. Мощность водоупорных глин на отдельных участках достигает 100 м. Воды зон трещиноватости имеют доминирующее распространение на территории Горловской впадины и образуют единый домезозойский водоносный комплекс, который разделяется лишь по литологическим характеристикам отложений и тектоническим особенностям [23]. Подземные воды всех геологических подразделений впадины являются водами трещинного типа. На дневной поверхности воды проявляются в виде родников, восходящих источников с минерализацией 0,2-0,4 г/л из пород кольчугинской (P<sub>2-3</sub> kl) и балахонской (C<sub>2</sub>-P<sub>1</sub> bl) серий. Воды пород укропской свиты (D<sub>3</sub> uk) с минерализацией 0,5–0,6 г/л имеют меньшее распространение и не наблюдаются на поверхности, но вскрыты гидрогеологическими скважинами.

#### Методика наблюдений и программные средства обработки и интерпретации данных электротомографии

В результате анализа данных, полученных в Горловской впадине комплексом методов наземной электроразведки в 2022 г., в начале полевого сезона 2023 г. выбран участок в районе п. Легостаево Искитимского района Новосибирской области. На участке вначале были выполнены опытнометодические измерения методом ЭТ, целью которых являлся выбор установки, шага между электродами и места размещения профиля наблюдений для осуществления мониторинговых наблюдений.

Участок расположен в зоне перехода от отложений турне-визейского возраста (C<sub>1</sub> t-v) Горловской впадины через её юго-восточное разломное ограничение к отложениям соболевской свиты (D<sub>2</sub> sb) Салаирского кряжа. Конкретное место расположения профиля ЭТ было выбрано экспериментально, руководствуясь геологическими данными и путем измерений по профилям, пересекающим разломную структуру в нескольких местах. Окончательное местонахождение мониторингового профиля зафиксировано там, где разлом хорошо выделяется в геоэлектрическом разрезе в виде низкоомной зоны. На основе анализа большого количества полевых данных, полученных авторами на участках регулярных наблюдений в сейсмоактивной зоне Горного Алтая, именно в разрезах с присутствием низкоомных разломных зон выявлены значимые вариации удельного электрического сопротивления (УЭС), связанные с усилением сейсмической активности [22]. На выбранном участке профиль измерений пересекает оперяющий разлом Чемского разломного нарушения в 4 км западнее п. Легостаево и находится в 5–7 км от области концентрации сейсмических событий в Горловской впадине (рис. 2).

Электротомография – это целый комплекс, включающий в себя как методику полевых наблюдений, так и технологию обработки и интерпретации полевых данных. Особенностью метода ЭТ, отличающей ее от стандартных методов вертикальных электрических зондирований, является многократное использование в качестве питающих и измерительных одних и тех же фиксированных на профиле наблюдений положений электродов, что приводит к уменьшению общего числа рабочих положений электродов при значительном увеличении плотности измерений. Такой подход с одной стороны позволяет работать с современной высокопроизводительной аппаратурой, применяя эффективные алгоритмы моделирования и инверсии, с другой – выполнять интерпретацию данных ЭТ в рамках двумерных и трехмерных моделей [24].

Измерения методом ЭТ выполнены с использованием многоэлектродной электроразведочной аппаратуры «Скала 48», в которую входят генератор, измеритель и коммутатор тока в одном корпусе. А также два 24-х электродных кабеля с шагом 5 м между электродами, при подключении которых можно получить данные для построения геоэлектрического разреза по профилю длиной 235 м. Такой шаг между электродами вместе с используемой установкой «Шлюмберже» обеспечивает необходимую детальность измерений и глубинность исследования до 40 м. Регулярные наблюдения проведены с интервалом ~ в 2 недели между измерениями, по заранее размеченному профилю с неизменным положением электродов.

При интерпретации полевых данных электроразведки использовались априорные сведения об электрофизических характеристиках горных пород, полученные лабораторными и скважинными методами. Для низкоомных угольных отложений УЭС получено от единиц до 20 Ом м (по каротажу скважин), у перекрывающей кузнецкой свиты УЭС до 100 Ом.м. Все стратиграфические подразделения, подстилающие угленосную толщу, имеют высокое УЭС (сотни и тысячи Ом·м). Максимально высокие УЭС у карбонатных пород, грубозернистых песчаников, несколько ниже у глинисто-сланцевых пород (верхний девон и нижний карбон), у рыхлых отложений УЭС составляет 20-40 Ом м, для отложений коры выветривания УЭС изменяется от 9 до 200 Ом·м.





Fig. 2. Layout of the electrical resistivity tomography monitoring profile and fault disturbances according to geological data



**Рис. 3.**Геоэлектрический разрез по профилю мониторинга ЭТ в юго-восточной части Горловской впадины**Fig. 3.**Geoelectric section according to the electrical resistivity tomography monitoring profile in the south-eastern part of the<br/>Gorlovka depression

Интерпретация полевых данных выполнена с использованием модернизированного программного комплекса моделирования и инверсии данных ЭТ Direct-Inverse-Solver (DiInSo). Этот комплекс, предназначенный ранее для решения прямых 3D и обратных 2D/3D задач ЭТ, был дополнен графом обработки данных мониторинга на основе теоретического анализа разных схем регуляризации. В программе были реализованы два подхода для интерпретации данных мониторинга (**d** – вектор данных, **m** – искомый вектор,  $\rho$  – величины сопротивлений (символ  $\alpha$  означает кажущиеся сопротивления), **f**(**m**) – отклик модели, *t* – временной шаг) [20]:

- 1) инверсия с исходной моделью  $\mathbf{m}^{0}$ , заданной как  $\mathbf{m}^{n}-\mathbf{m}^{0}$  (или альтернативный вариант  $\mathbf{m}^{n}-\mathbf{m}^{n-1}$ ) [25];
- 2) так называемая «разностная инверсия после» («difference inversion after») которая дополнительно исправляет несоответствие в  $t_0$ :

$$\mathbf{d}^{n} = \left\{ \frac{\rho_{\alpha}^{n}}{\rho_{\alpha}^{0}} \right\} \mathbf{f} \left( \mathbf{m}^{0} \right)$$
 (или n-1 вместо 0) [26].

На основе решения обратной задачи в программном комплексе DiInSo получено пространственное распределение удельного электрического сопротивления по профилю измерения. На рис. 3 представлен геоэлектрический разрез, полученный при первом измерении методом ЭТ по профилю мониторинга 26 мая 2023 г. На разрезе в центральной части выделяется наклонная низкоомная зона шириной около 30-35 м, которая по своему положению совпадает с разломом, обоснованным геолого-геофизическими данными. Зону с понижением УЭС ограничивают высокоомные отложения с повышением УЭС более чем в 2 раза. Учитывая большое количество теоретического и экспериментального материала (полевые данные, физическое и численное моделирование), полученного ранее авторами [22, 27], эта низкоомная область на геоэлектрическом разрезе отнесена к проявлению разломного нарушения. Понижение значений УЭС трещиноватой зоны разломного нарушения обусловлены её повышенной водонасыщенностью, что обосновывается данными гидрогеологии. Присутствует подток в водоносные горизонты трещиноватых зон с юго-восточных соседних областей Салаирского кряжа.

На всех последующих геоэлектрических разрезах отмечаются изменения УЭС как этой низкоомной зоны, так и вмещающих отложений. Полученные вариации УЭС с большой вероятностью связаны с происходящими сейсмическими событиями.

#### Результаты электромагнитного мониторинга в районе п. Легостаево Искитимского района Новосибирской области

Как было сказано ранее, начиная с 2017 г. по данным сейсмологов в районе Горловского прогиба с интервалом в полгода-год фиксируется по одному и более землетрясений с магнитудой порядка 4. За весь период регулярных наблюдений 2023 г. по профилю мониторинга ЭТ в радиусе 25 км произошло пять землетрясений с магнитудами от 2,1 до 3,7, а также ~20 техногенных взрывов с магнитудами от 2,1 до 3,2. Таким образом, измерения выполнены в период происходящих сейсмических событий, и выявленные вариации УЭС разреза могут быть сопоставлены с воздействием этих сейсмических процессов на геологическую среду.

Всего за время полевых работ осуществлено 11 мониторинговых наблюдений по профилю ЭТ с примерно равными временными интервалами между измерениями. Для анализа данных мониторинга в первую очередь выбраны интервалы, во время которых зарегистрированы наиболее сильные сейсмические события с магнитудами 3,7 и 3,4. По результатам анализа вариаций УЭС выявлена разная реакция геологической среды на землетрясения различной магнитуды. Например, первый интервал – это измерения 26.05.23 г. и 02.06.23 г., между которыми 28.05.23 г. произошло землетрясение с магнитудой 3,7 на расстоянии 7 км на запад от начала профиля. Второй интервал относится к измерениям 27.06.23 г. и 21.07.23 г., между которыми 04.07.23 г. произошло землетрясение с магнитудой 3,4 на расстоянии 8 км на северо-запад.

За первый временной интервал (26.05.23– 02.06.23) реакция геологической среды на сейсмическое событие с магнитудой 3,7 выражается в значительных изменениях УЭС всего полученного геоэлектрического разреза (рис. 4). Наблюдается уменьшение значений УЭС до 40 % в низкоомной разломной зоне и увеличение значений УЭС до 55 % в ограничивающих её высокоомных областях, которые соответствуют коренным породам. Такие вариации УЭС можно объяснить существенным изменением гидрогеологического режима – перераспределением подземных вод под воздействием происходящих сейсмических событий, которые влияют на напряженное состояние среды.

Для второго временного интервала (27.06.23-21.07.23) также выявлена реакция на сейсмическое событие с магнитудой 3,4, но при этом характер изменения УЭС среды и величина вариаций отличается от первого случая (рис. 5). Полученные вариации УЭС находятся в диапазоне от -15 до +10 %, и изменение знака вариаций происходит непосредственно по разломной зоне. Такие различия в вариациях могут быть связаны с разными направлениями на эпицентры событий по отношению к профилю измерений и различиями в магнитудах. Кроме того, возможны разные механизмы, глубины до гипоцентра происходящих землетрясений. Однако на данный момент отсутствует опубликованная информация о некоторых параметрах этих землетрясений.



**Рис. 4.** Геоэлектрические разрезы по профилю мониторинга (26.05.23 г. и 02.06.23 г.) и относительные изменения УЭС по разрезу в процентах





**Рис. 5.** Геоэлектрические разрезы по профилю мониторинга (27.06.23 г. и 21.07.23 г.) и относительные изменения УЭС по разрезу

#### Заключение

В статье представлены первые результаты регулярных наблюдений методом электротомографии по профилю, пересекающему разломную зону, на участке исследования в Горловском прогибе, полученные при интерпретации полевых данных с помощью модернизированного программного комплекса DiInSo. За весь период наблюдений отмечено два крупных землетрясения, реакция на которые проявилась в значимых изменениях УЭС геоэлектрического разреза, вариации УЭС достигают 40-50 %. Необходимо отметить, что после событий поразному изменяются значения УЭС как в выявленной разломной зоне, так и во вмещающих эту зону отложениях. Выявленные корреляции основаны на совместном анализе результатов интерпретации всего объёма регулярных наблюдений с интервалом между измерениями в среднем 2 недели, выполненных с мая по ноябрь 2023 г., с параметрами текущей сейсмичности.

Кроме того, показано, что на величину вариаций влияет магнитуда землетрясения: чем больше магнитуда землетрясения, тем больше величина вариаций УЭС. Предварительно можно отметить, что выявленные вариации геоэлектрических параметров отражают реакцию геологической среды не только на происходящие за период наблюдений землетрясения, но и на техногенные воздействия (взрывы), причем эта реакция позволяет отличить взрывы от землетрясений. Полученные результаты в очередной раз подтверждают выводы предшествующих исследований о высокой чувствительности электромагнитного поля к изменению сейсмического режима.

Конечно, пока недостаточно данных для окончательных выводов о возможностях электромагнитных методов в конкретных геоэлектрических условиях участка исследования, любой мониторинг предполагает длительные наблюдения для выявления закономерностей и критериев сейсмических

*Fig. 5.* Geoelectric sections of the monitoring profile data (27.06.23 and 21.07.23) and relative changes in resistivity along the section in percent

активизаций. В связи с этим планируется продолжение регулярных наблюдений методом электротомографии в Горловской впадине в полевом сезоне 2024 г., а также будет продолжена работа с программными средствами DiInSo для более полноценной количественной оценки вариаций УЭС и наглядного представления результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Геодинамические комплексы и этапы развития КолываньТомской складчатой зоны (Западная Сибирь) / Л.В. Кунгурцев, Г.С. Федосеев, В.А. Широких, А.А. Оболенский, В.И. Сотников, А.С. Борисенко, В.О. Гимон // Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39. – № 1. – С. 26–37.
- Геодинамика, магматизм, и металлогения Колывань-Томской складчатой зоны / О.П. Иванов, В.И. Сотников, Г.С. Федосеев, Л.В. Кунгурцев, А.С. Борисенко, А.А. Оболенский, И.П. Васильев, В.О. Гимон. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1999. – 227 с.
- Колыванское землетрясение 09.01.2019 г. с ML=4.3 и особенности наведенной сейсмичности в условиях Горловского угольного бассейна / А.Ф. Еманов, А.А. Еманов, О.В. Павленко, А.В. Фатеев, О.В. Куприш, В.Г. Подкорытова // Вопросы инженерной сейсмологии. – 2019. – Т. 4. – № 46. – С. 29–45. DOI: https://doi.org/10.21455/VIS2019.4-2
- 4. Техногенная сейсмическая активизация в районе Горловского угольного бассейна / А.Ф. Еманов, А.А. Еманов, А.В. Фатеев, Е.В. Шевкунова, Е.А. Гладышев // Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук. 2021. Т. 8. № 1. С. 207–210. DOI: 10.15372/FPVGN2021080132
- Наведенная сейсмичность в Горловском угольном бассейне. Колыванское землетрясение в структуре техногенной активизации / Е.В. Шевкунова, А.А. Еманов, А.Ф. Еманов, И.А. Антонов // Современные методы обработки и интерпретации сейсмологических данных: Тезисы XV Международной сейсмологической школы. – Новосибирск, 6–10 сентября 2021. – Обнинск: ФИЦ ЕГС РАН, 2021. – С. 106.
- Электромагнитные исследования современных геодинамических процессов литосферы областей внутриконтинентальной орогении, на примере Тянь-Шаня / А.К. Рыбин, Е.А. Баталева, П.Н. Александров, К.С. Непеина // Физика Земли. – 2022. – Т. 68. – № 5. – С. 98–115. DOI: 10.31857/S0002333722050234
- 7. Сидорин А.Я. Выдающееся достижение Российской академии наук: успешный прогноз землетрясения в Японии 11 марта 2011 г. // Геофизические процессы и биосфера. 2011. Т. 10. № 1. С. 5.
- 8. Du X.B. Two types of changes in apparent resistivity in earthquake prediction // Science China Earth Sciences. 2011. Vol. 54. Iss. 1. P. 145–156. DOI: 10.1007/s11430-010-4031-y.
- Changes in apparent resistivity in the late preparation stages of strong earthquakes in earthquake / X.B. Du, Z. An, R. Yan, Q. Ye, Y. Fan et al. // Research and Analysis in Statistical Studies, Observations and Planning / Ed. by Dr S. D'Amico. – 2012. – P. 199–220. DOI: 10.5772/27597
- 10. Stochastic analysis of geo-electric field singularities as seismically correlated candidates / A. Konstantaras, G.N. Fouskitakis, J.P. Makris, F. Vallianatos // Nat. Hazards Earth Syst. Sci. 2008. № 8. P.1451–1462. DOI: 10.5194/nhess-8-1451-200.
- 11. Zhao Y.L. Geoelectric precursors to strong earthquakes in China // Tectonophysics. 1994. Vol. 233. № 1, 2. P. 99-113.
- 12. Ma Li, Ghen J., Chen Q. Features of precursor field before and after Datong Yangao earthquake swarm // J. Earth. Pred. Res. 1995. Vol. 4. № 1. P. 71–76.
- 13. A possible reason for the anisotropic changes in apparent resistivity near the focal region of strong earthquake / X.-B. Du, N. Li, Q. Ye, Z.-H. Ma, R. Yan // Chinese Journal of Geophysics. 2007. Vol. 50. № 6. P. 1555–1565.
- Analysis on apparent resistivity variations of Garzê Station before the 2013 Lushan MS7 earthquake / T. Xie, J. Lu, Y. Ren, M. Zhao // Earthquake research in China. – 2014. – № 3. – P. 388–402.
- 15. Lapenna V., Perrone A. Time-lapse electrical resistivity tomography (TL-ERT) for landslide monitoring: recent advances and future directions // Applied Sciences. 2022. Vol. 12. № 3. P. 1425. DOI: https://doi.org/10.3390/app12031425
- 16. Singh U., Sharma P. K. Seasonal groundwater monitoring using surface NMR and 2D/3D ERT // Environmental Earth Sciences. 2022. Vol. 81. № 7. P. 198. DOI: https://doi.org/10.1007/s12665-022-10325-9
- 17. Imaging of fault and fracture controls in the Arbuckle-Simpson aquifer, Southern Oklahoma, USA, through electrical resistivity sounding and tomography methods / K. Ramachandran, B. Tapp, T. Rigsby, E. Lewallen // International Journal of Geophysics. 2012. P. 132–142. DOI: https://doi.org/10.1155/2012/184836.
- 18. Первые результаты исследований Горловской впадины наземными методами электроразведки с контролируемыми источниками / А.М. Санчаа, Н.Н. Неведрова, С.М. Бабушкин, И.О. Шапаренко, А.Е. Шалагинов // Интерэкспо ГЕО-Сибирь «Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология»: Материалы XVII международной научной конференции. Новосибирск, 19–21 мая 2021. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2021. Т. 2. № 2. С. 272–279.
- 19. Шалагинов А.Е., Неведрова Н.Н., Бабушкин С.М. Геоэлектрическое строение разломного ограничения Горловского прогиба Новосибирской области по данным нестационарных электромагнитных зондирований // Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология: Интерэкспо ГЕО-Сибирь XIX Международный научный конгресс. Международная научная конференция: Сборник материалов в 8 т. Новосибирск, 17–19 мая 2023. Новосибирск: СГУГиТ, 2023. Т. 2. № 4. С. 61–67.
- 20. Развитие программно-алгоритмических средств для обработки и интерпретации данных мониторинга методом электротомографии / Н.Н. Неведрова, А.Е. Шалагинов, А.В. Мариненко, И.О. Шапаренко // Вестник НГУ. Серия: Информационные технологии. 2023. Т. 21. № 3. С. 32–45. DOI: 10.25205/1818-7900-2023-21-3-32-45
- 21. Шапаренко И.О., Неведрова Н.Н. Применение метода электротомографии для исследования разломных структур (на примере Горного Алтая) // Геосочи-2022. Современное состояние и перспективы развития инженерной геофизики: Материалы международной научно-практической конференции. – Сочи, 27–29 апреля 2022. – С. 14–17.

- 22. Kolyvan earthquake of January 9, 2019, with ML=4/3 and induced seismicity features of the Gorlovsky coal basin / A.F. Emanov, A.A. Emanov, O.V. Pavlenko, A.V. Fateev, O.V. Kuprish, V.G. Podkorytova // Seismic Instruments. 2020. Vol. 56. № 3. P. 254–268. DOI: https://doi.org/10.3103/S0747923920030020.
- Геологическая карта: N-44-XVIII (Черепаново). Государственная геологическая карта Российской Федерации. Издание второе. Кузбасская серия, масштаб: 1:200000, серия: Кузбасская / под ред. Л.С. Ратанова. – М.: ФГБУ «ВСЕГЕИ», 2014. – 200 с.
- 24. Электротомография методом сопротивлений и вызванной поляризации / А.А. Бобачев, А.А. Горбунов, И.Н. Модин, В.А. Шевнин // Приборы и системы разведочной геофизики. 2006. Т. 2. С. 14–17.
- 25. Schutze C., Friedel S., Jacobs F. Detection of three-dimensional transport processes in porous aquifers using geoelectrical quotient tomography // European Journal of Environment and Engineering Geophysics. 2022. № 7. P. 3–19.
- 26. Labrecque D.J., Yang X. Difference inversion of ERT Data: a fast inversion method for 3-D in situ monitoring // Journal of Environmental and Engineering Geophysics. 2001. № 6. P. 83. DOI: https://doi.org/10.4133/JEEG6.2.83.
- 27. Шапаренко И.О., Неведрова Н.Н., Карин Ю.Г. Физическое моделирование разломных зон сейсмоактивных районов по данным электротомографии // Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология: Интерэкспо ГЕО-Сибирь XIX Международный научный конгресс. Международная научная конференция: Сборник материалов в 8 т. Новосибирск, 17–19 мая 2023. Новосибирск: СГУГиТ, 2023. Т. 2. № 4. С. 68–72.

#### Информация об авторах

**Александр Евгеньевич Шалагинов**, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3; ShalaginovAE@ipgg.sbras.ru; https://orcid.org/0000-0002-3556-731X

**Нина Николаевна Неведрова**, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3; NevedrovaNN@ipgg.sbras.ru;\_https://orcid.org/0000-0003-3210-5248

**Илья Олегович Шапаренко,** младший научный сотрудник, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3; ShaparenkoIO@ipgg.sbras.ru; https://orcid.org/0000-0002-5460-6505

**Аркадий Вадимович Мариненко**, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3; MarinenkoAV@ipgg.sbras.ru

Поступила в редакцию: 20.12.2023 Поступила после рецензирования: 22.01.2024 Принята к публикации: 27.09.2024

#### REFERENCES

- Kungurtsev L.V., Fedoseev G.S., Shirokikh V.A., Obolenskiy A.A., Sotnikov V.I., Borisenko A.S., Gimon V.O. Geodynamic complexes and stages of development of Kolyvan-Tomsk fold zone (Western Siberia). *Geologija i geofizika*, 1998, vol. 39, no. 1, pp. 26–37. (In Russ.)
- Ivanov O.P., Sotnikov V.I., Fedoseev G.S., Kungurtsev L.V., Borisenko A.S., Obolenskiy A.A., Vasilev I.P., Gimon V.O. Geodynamics, magmatism, and metallogeny of the Kolyvan-Tomsk fold zone. Novosibirsk, SB RAS Publ. house, NIC OIGGM, 1999. 227 p. (In Russ.)
- 3. Emanov A.F., Emanov A.A., Pavlenko O.V., Fateev A.V., Kuprish O.V., Podkorytova V.G. Kolyvan earthquake of 01/09/2019 with ML=4.3 and features of induced seismicity in the Gorlovka coal basin. *Voprosy inzhenernoy seysmologii*, 2019, vol. 4, no. 46, pp. 29–45. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.21455/VIS2019.4-2
- Emanov A.F., Emanov A.A., Fateev A.V., Shevkunova E.V., Gladyshev E.A. Technogenic seismic activation in the Gorlovka coal basin. *Fundamentalnye i prikladnye voprosy gornykh nauk*, 2021, vol. 8, no 1, pp. 207–210. (In Russ.) DOI: 10.15372/FPVGN2021080132
- Shevkunova E.V., Emanov A.A., Emanov A.F., Antonov I.A. Induced seismicity in the Gorlovka coal basin. Kolyvan earthquake in the structure of technogenic activation. *Modern techniques of processing and interpreting seismic data. Proc. of the XV International seismic school.* Novosibirsk, September 6–10, 2021. Obninsk, FIC EGS RAN Publ., 2021. pp. 106. (In Russ.)
- Rybin A.K., Bataleva E.A., Aleksandrov P.N., Nepeina K.S. Electromagnetic studies of modern geodynamic processes in the lithosphere of areas of intracontinental orogeny, using the example of the Tien Shan region. *Fizika Zemli*, 2022, vol. 68, no. 5, pp. 98–115. (In Russ.) DOI: 10.31857/S0002333722050234
- 7. Sidorin A.Ya. Outstanding achievement of the Russian Academy of Sciences: successful forecast of the earthquake in Japan on March 11, 2011. *Geofizicheskie protsessy i biosfera*, 2011, vol. 10, no. 1, p. 5. (In Russ.)
- 8. Du X. B. Two types of changes in apparent resistivity in earthquake prediction. *Science China Earth Sciences*, 2011, vol. 54, Iss. 1, pp. 145–156. DOI: 10.1007/s11430-010-4031-y.
- Du X.B., An Z., Yan R., Ye Q., Fan Y. Changes in apparent resistivity in the late preparation stages of strong earthquakes in earthquake. *Research and Analysis in Statistical Studies, Observations and Planning*. Ed. by Dr S. D'Amico. 2012, pp. 199–220. DOI: 10.5772/27597

- Konstantaras A., Fouskitakis G.N., Makris J.P., Vallianatos F. Stochastic analysis of geo-electric field singularities as seismically correlated candidates. *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.*, 2008, no, 8, pp. 1451–1462 DOI: 10.5194/nhess-8-1451-200.
- 11. Zhao Y.L. Geoelectric precursors to strong earthquakes in China. Tectonophysics, 1994, vol. 233, no. 1, 2, pp. 99–113.
- 12. Ma Li, Ghen J., Chen Q. Features of precursor field before and after Datong Yangao earthquake swarm. J. Earth. Pred. Res, 1995, vol. 4, no. 1, pp. 71–76.
- 13. Du X.-B., Li N., Ye Q., Ma Z.-H., Yan R. A possible reason for the anisotropic changes in apparent resistivity near the focal region of strong earthquake. *Chinese Journal of Geophysics*, 2007, vol. 50, no. 6, pp. 1555–1565.
- 14. Xie T., Lu J., Ren Y., Zhao M. Analysis on apparent resistivity variations of Garzê Station before the 2013 Lushan MS7 earthquake. *Earthquake research in China*, 2014, no. 3, pp. 388–402.
- 15. Lapenna V., Perrone A. Time-lapse electrical resistivity tomography (TL-ERT) for landslide monitoring: recent advances and future directions. *Applied Sciences*, 2022, vol. 12, no. 3, p. 1425. DOI: https://doi.org/10.3390/app12031425
- 16. Singh U., Sharma P. K. Seasonal groundwater monitoring using surface NMR and 2D/3D ERT. *Environmental Earth Sciences*, 2022, vol. 81, no. 7, p. 198. DOI: https://doi.org/10.1007/s12665-022-10325-9
- Ramachandran K., Tapp B., Rigsby T., Lewallen E. Imaging of fault and fracture controls in the Arbuckle-Simpson aquifer, Southern Oklahoma, USA, through electrical resistivity sounding and tomography methods. *International Journal of Geophysics*, 2012, pp. 132–142. DOI: https://doi.org/10.1155/2012/184836.
- 18. Sanchaa A.M., Nevedrova N.N., Babushkin S.M., Shaparenko I.O., Shalaginov A.E. The first results of studies of the Gorlovka depression using ground-based electrical prospecting methods with controlled sources. *Interjekspo GEO-Sibir. Subsoil use. Mining. Directions and techniques for searching, development and exploration of mineral deposits. Economics. Geoecology. Proc. XVII International scientific conference.* Novosibirsk, May 19–21, 2021. Novosibirsk, IPGG SB RAS Publ. house, 2021. Vol. 2, no. 2, pp. 272–279. (In Russ.)
- Shalaginov A.E., Nevedrova N.N., Babushkin S.M. Geoelectric structure of the fault boundary of the Gorlovsky trough of the Novosibirsk region according to non-stationary electromagnetic sounding data. *Interjekspo GEO-Sibir. XIX International* scientific congress. International scientific conference. Subsoil use. Mining. Directions and techniques for searching, development and exploration of mineral deposits. Economics. Geoecology. Novosibirsk, May 17–19, 2023. Novosibirsk, SGUGiT Publ. house, 2023. Vol. 2, no. 4, pp. 61–67. (In Russ.)
- Nevedrova N.N., Shalaginov A.E., Marinenko A.V., Shaparenko I.O. Development of software and algorithmic tools for processing and interpreting monitoring data using electrical tomography. *Vestnik NGU. Seriya: Informatsionnye tekhnologii*, 2023, vol. 21, no. 3, pp. 32–45. (In Russ.) DOI: 10.25205/1818-7900-2023-21-3-32-45
- 21. Shaparenko I.O., Nevedrova N.N. Application of the electrical tomography method to study fault structures (using the example of Gorny Altay region). *Geosochi-2022. Modern state and prospects of development of engineering geophysics. Proc. International scientific and practical conference.* Sochi, April 27–29, 2022. pp. 14–17. (In Russ.)
- 22. Emanov A.F., Emanov A.A., Pavlenko O.V., Fateev A.V., Kuprish O.V., Podkorytova V.G. Kolyvan Earthquake of January 9, 2019, with ML=4/3 and induced seismicity features of the Gorlovsky coal basin. *Seismic Instruments*, 2020, vol. 56, no. 3, pp. 254–268. DOI: https://doi.org/10.3103/S0747923920030020.
- 23. Geological map: N-44-XVIII (Cherepanovo). State geological map of the Russian Federation. 2<sup>nd</sup> ed. Kuzbass series, scale: 1:200000. Ed. by L.S. Ratanov. Moscow, FGBU «VSEGEI» Publ. house, 2014. 200 p. (In Russ.)
- 24. Bobachev A.A., Gorbunov A.A., Modin I.N., Shevnin V.A. Electrical resistivity tomography using the method of resistance and induced polarization. *Pribory i sistemy razvedochnoy geofiziki*, 2006, vol. 2, pp. 14–17. (In Russ.)
- 25. Schutze C., Friedel S., Jacobs F. Detection of three-dimensional transport processes in porous aquifers using geoelectrical quotient tomography. *European Journal of Environment and Engineering Geophysics*, 2022, no. 7, pp. 3–19.
- 26. Labrecque D.J., Yang X. Difference inversion of ERT data: a fast inversion method for 3-D in situ monitoring. *Journal of Environmental and Engineering Geophysics*, 2001, no. 6, p. 83. DOI: https://doi.org/10.4133/JEEG6.2.83.
- 27. Shaparenko I.O., Nevedrova N.N., Karin Yu.G. Physical modeling of fault zones in seismically active areas based on electrical tomography data. *Interjekspo GEO-Sibir. XIX International scientific congress. International scientific conference. Subsoil use. Mining. Directions and techniques for searching, development and exploration of mineral deposits. Economics. Geoecology.* Novosibirsk, May 17–19, 2023. Novosibirsk, SGUGiT Publ. house, 2023. Vol. 2, no. 4, pp. 68–72. (In Russ.)

#### Information about the authors

**Aleksandr E. Shalaginov**, Cand. Sc., Senior Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 3, Koptyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation; ShalaginovAE@ipgg.sbras.ru; https://orcid.org/0000-0002-3556-731X

Nina N. Nevedrova, Dr. Sc., Chief Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 3, Koptyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation; NevedrovaNN@ipgg.sbras.ru; https://orcid.org/0000-0003-3210-5248

**Ilya O. Shaparenko**, Junior Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 3, Koptyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation; ShaparenkoIO@ipgg.sbras.ru; https://orcid.org/0000-0002-5460-6505

**Arkadii V. Marinenko**, Cand. Sc., Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 3, Koptyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation; MarinenkoAV@ipgg.sbras.ru

Received: 20.12.2023 Revised: 22.01.2024 Accepted: 27.09.2024 УДК 536.24 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4532 Шифр специальности ВАК: 1.3.14, 01.02.05

# Анализ влияния оребрения внешней поверхности термостабилизатора на эффективность охлаждения грунта

### А.Я. Гильманов<sup>1</sup>, А.С. Ким<sup>2</sup>, А.П. Шевелёв<sup>1</sup><sup>⊠</sup>

<sup>1</sup> Тюменский государственный университет, Россия, г. Тюмень <sup>2</sup> 000 «Альянс», Россия, г. Тюмень

<sup>™</sup>a.p.shevelev@utmn.ru

Аннотация. Актуальность. Строительство зданий и сооружений в условиях вечной мерзлоты сопряжено с проблемой протаивания грунта вследствие тепловой нагрузки от сооружений, что может приводить к разрушению конструкций. Для предотвращения этого явления на практике хорошо зарекомендовали себя термостабилизаторы, успешное применение которых затруднительно без предварительного моделирования тепловых потоков в системе грунт-термостабилизатор. Наиболее эффективной конструкцией пассивного термостабилизатора является установка, в которой хладагент претерпевает фазовый переход первого рода. Дополнительное повышение эффективности использования двухфазного термостабилизатора возможно за счет оребрения внешней поверхности внешней трубы такой установки. Целью работы является расчёт эффективности использования термостабилизатора с оребрением внешней поверхности и без него. Объекты: термостабилизатор, хладагент, теплообмен, замороженный грунт. Методы. Физико-математическая модель для описания процессов тепломассообмена в системе термостабилизатор-промерзший грунт рассматривается в осесимметричной постановке, основана на фундаментальной системе уравнений механики многофазных сред и записывается в односкоростном приближении в стационарном случае. Моделируются две фазы хладагента: жидкость и пар. В качестве хладагента рассматривается углекислый газ. Интенсивность фазового перехода пар-жидкость определяется отношением количества теплоты, поступающего из грунта, к скрытой теплоте фазового перехода. Выделяются три подзадачи: движение жидкого хладагента во внутренней трубе термостабилизатора, естественный двухфазный конвективный поток хладагента в зазоре между внутренней и внешней трубами термостабилизатора и кондуктивный теплообмен в системе термостабилизаторзамороженный грунт. Решение первой подзадачи осуществляется аналитически, решение остальных подзадач проводится с помощью метода Эйлера. Влияние оребрения внешней поверхности термостабилизатора учитывается в рамках модифицированной концепции скин-фактора. Результаты и выводы. Получены распределения давления и температуры по длине термостабилизатора, а также распределение температуры в грунте в случаях оребренной и неоребренной поверхностей термостабилизатора. Установлено, что наличие оребрения внешней поверхности внешней трубы термостабилизатора увеличивает тепловой поток из грунта на 10 %, что позволяет снизить температуру грунта вблизи поверхности термостабилизатора на 5 К. Определено, что грунт эффективно охлаждается в пределах расстояния 1 м от термостабилизатора; это расстояние рекомендуется в качестве оптимального для размещения соседнего термостабилизатора.

**Ключевые слова:** термостабилизатор, термосифон, хладагент, замороженный грунт, двухфазный поток, тепломассообмен

**Для цитирования:** Гильманов А.Я., Ким А.С., Шевелёв А.П. Анализ влияния оребрения внешней поверхности термостабилизатора на эффективность охлаждения грунта // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 44–53. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4532 UDC 536.24 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4532

# Analysis of the effect of the heat stabilizer outer surface finning on soil cooling efficiency

### A.Ya. Gilmanov<sup>1</sup>, A.S. Kim<sup>2</sup>, A.P. Shevelev<sup>1</sup><sup>⊠</sup>

<sup>1</sup> University of Tyumen, Tyumen, Russian Federation <sup>2</sup> «Alians» LLC, Tyumen, Russian Federation

<sup>™</sup>a.p.shevelev@utmn.ru

**Abstract.** *Relevance.* The construction of buildings and structures in permafrost conditions is associated with the problem of soil thawing. To prevent this phenomenon, heat stabilizer have proven themselves good in practice. Their successful use is difficult without preliminary modeling of heat flows in the soil-heat stabilizer system. The most effective design of a passive heat stabilizer is an installation with two-phase of refrigerant. An additional increase in the efficiency of using a two-phase heat stabilizer is possible due to the finning of the outer surface of the outer pipe of it. *Aim.* To calculate the efficiency of using a heat stabilizer with and without finning of the outer surface. *Objects.* Heat stabilizer, refrigerant, heat transfer, frozen soil. *Methods.* The mathematical model for describing the processes of heat and mass transfer in the heat stabilizer–frozen soil system is considered in an axisymmetric formulation. There are three subtasks: the movement of liquid refrigerant in the inner tube of the heat stabilizer, the two-phase convective flow of refrigerant in the gap between the inner and outer tubes and conductive heat exchange in the system of the heat stabilizer–frozen soil. The influence of the finning of the outer surface of the modified concept of the skin factor. *Results and conclusions.* The authors have obtained the pressure and temperature distributions along the length of the heat stabilizer. It was found that the presence of fins on the outer surface of the external pipe of the heat stabilizer; this distance is recommended as optimal for the placement of an adjacent heat stabilizer.

Keywords: heat stabilizer, thermosiphon, refrigerant, frozen soil, two-phase flow, heat and mass transfer

**For citation:** Gilmanov A.Ya., Kim A.S., Shevelev A.P. Analysis of the effect of the heat stabilizer outer surface finning on soil cooling efficiency. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 44–53. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4532

#### Введение

Активное освоение районов Крайнего Севера сопряжено со строительством зданий в условиях вечной мерзлоты. Тепловая нагрузка на вечномёрзлый грунт от фундаментов зданий может привести к разрушению несущих конструкций за счёт протаивания мёрзлого грунта и изменения его физикомеханических характеристик. Для предотвращения отмеченного явления здания сооружаются на сваях, образующих коридор для беспрепятственной циркуляции воздушных потоков [1]. Тем не менее за счёт теплообмена системы здание–свая с вечномёрзлым грунтом невозможно полностью решить проблему протаивания грунта.

В инженерной практике для компенсации положительных тепловых потоков рядом со сваями устанавливаются специальные термостабилизаторы [2]. В таких термостабилизаторах основными элементами являются трубы, помещаемые в охлаждаемый грунт и обеспечивающие подвод теплоносителя к породе, и радиаторы, охлаждающие теплоноситель за счёт вынужденной конвекции, обусловленной естественными потоками ветра или вентиляторами. В зависимости от конструкции выделяются следующие типы термостабилизаторов [3–6]: горизонтальные (ГЕТ) и вертикальные (ВЕТ) естественно-действующие трубчатые системы с общей системой радиаторов; глубинные сезонноохлаждающие устройства (СОУ). ГЕТ предполагают прокладку охлаждающих труб с теплоносителем под фундаментом в горизонтальной плоскости. Преимуществом такого подхода является большая площадь охвата земной поверхности, а к недостаткам относится небольшая глубина проникновения теплового поля. В случае использования ВЕТ трубы устанавливаются в вертикальном направлении на большую глубину. К положительным сторонам такого воздействия относится больший охват стабилизируемого грунта в вертикальной плоскости, а к отрицательным - неполное экранирование положительных тепловых потоков от системы зданиесвая. СОУ представляют собой вертикально заглубляемые не более чем на 100 м трубы, в которых циркулирует теплоноситель, соединённые с радиатором, обдуваемым естественными потоками ветра [7]. Для таких устройств не требуется энергии для создания вынужденных конвективных потоков, а также нет необходимости отключать работу термостабилизаторов в сезоны с положительными значениями температур воздуха. К сожалению, СОУ обладают невысокой эффективностью охлаждения грунта в сравнении с ГЕТ и ВЕТ.

С точки зрения используемого теплоносителя термостабилизаторы делятся на однофазные и многофазные системы [1, 8–10]. В качестве теплоносителя в однофазных системах используются хладагенты, не претерпевающие фазового перехода в газообразное состояние на всех участках термосифона. К таким агентам относится, в частности, керосин. Основным отличием многофазных термостабилизаторов является использование хладагентов [11–15], претерпевающих фазовый переход первого рода [16, 17]. В качестве таких теплоносителей используются аммиак, углекислый газ, фреон [3, 6].

Физико-математическое моделирование процессов тепломассопереноса позволяет рассчитать оптимальные параметры конструкции термостабилизатора для достижения максимальной эффективности заморозки грунта. Такое моделирование осложнено тем, что необходимо решать две задачи: внешнюю задачу Стефана о промерзании грунта и внутреннюю задачу о расчёте двухфазных течений внутри термостабилизатора. В зависимости от того, для каких целей применяется термостабилизатор – промерзание грунта или предотвращение его протаивания, используются граничные условия разного типа. Если термосифон применяется для поддержания уже замерзшего грунта в замороженном состоянии, то нет необходимости в решении задачи Стефана, при этом кондуктивный теплообмен между термосифоном и грунтом описывается законом Фурье.

Существует два основных подхода к моделированию процессов теплообмена в системе термостабилизатор–грунт. Первый подход предполагает подробное описание процесса на основе системы уравнений механики многофазных систем в неизотермическом случае. Однако такой подход требует длительного времени расчётов и знание подробной информации о моделируемом объекте. Второй подход заключается в использовании допущений [3], позволяющих уменьшить количество влияющих параметров и необходимых замыкающих соотношений и снизить размерность решаемой задачи вплоть до нуль-мерной.

Конструкции современных термосифонов используют трубы цилиндрической формы [18]. Эффективность охлаждения, согласно закону Ньютона–Рихмана, напрямую зависит от площади контакта термосифона с поверхностью охлаждаемого грунта. Для увеличения этой площади впервые предлагается использовать оребрение подземной части внешней поверхности термостабилизатора. Поэтому целью работы является расчёт эффективности использования термостабилизатора с оребрением внешней поверхности и без него.

#### Физико-математическая модель термостабилизатора

Для разработки физико-математической модели термостабилизатора вводятся следующие допущения: задача рассматривается в квазиодномерном приближении, поскольку во внутренней части термостабилизатора движение хладагента происходит вдоль вертикальной координаты, а теплообмен в системе термостабилизатор-грунт является осесимметричным, грунт находится в замороженном состоянии, температура в грунте распределена по линейному закону в соответствии с геотермическим градиентом, температура окружающей среды осредняется по сезону с отрицательным значением температур для оценки конвективного теплового потока хладагента внутри термостабилизатора, используются стационарное и односкоростное приближения, поскольку межфазное трение мало в силу низких скоростей потока хладагента, а сезонные колебания температур не учитываются, трением хладагента о стенки термостабилизатора в силу небольших скоростей пренебрегается, система находится на линии насыщения. Внутри термостабилизатора устанавливается устройство, разделяющее потоки хладагента на однофазный поток жидкости, движущийся от радиатора вниз, и двухфазный поток хладагента, движущийся в противоположном направлении. Вводится цилиндрическая система координат с радиальной осью r, м, и вертикальной осью z, м. Изменением параметров относительно полярного угла пренебрегается в силу симметрии. Используется теория плоских сечений, подразумевающая усреднение по r параметров хладагента внутри термостабилизатора.

У пассивного термостабилизатора выделяются два основных режима работы: активный (в зимний период) и пассивный (в летний) [19]. В зимний период, за счет низкой температуры воздуха, в поверхностной части термостабилизатора происходит конденсация хладагента [20], что вызывает конвективные гидродинамические потоки [21], обеспечивающие его циркуляцию. Это движение хладагента обеспечивает отбор тепла от грунта. В пассивный (летний) период конденсации хладагента в поверхностной части термостабилизатора не происходит, что препятствует его циркуляции. В работе рассматривается только активный (зимний) период его работы. В такой постановке задача разбивается на три подзадачи: расчёт движения жидкого хладагента внутри термостабилизатора от радиатора к основанию трубы (внутренний поток); моделирование двухфазного потока хладагента при его движении от основания к радиатору с учётом фазового перехода первого рода (внешний поток); описание тепловых потоков от термостабилизатора в грунт.

Первая подзадача описывается в гидростатическом приближении, поэтому закон сохранения импульса имеет вид

$$\frac{dP_{in}}{dz} = \rho_{fin}g,\tag{1}$$

где  $\rho_{fin}$  – плотность жидкого хладагента, кг/м<sup>3</sup>; g – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $P_{in}$  – давление внутреннего потока, Па.

Граничным условием для первой подзадачи является давление в радиаторе  $P_r$ , Па, которое определяется по фазовой диаграмме хладагента в соответствии со средними показателями температур воздуха в зимний период для того, чтобы в поверхностной части термостабилизатора осуществлялся фазовый переход пар-жидкость:

$$P_{in}(z=0) = P_r.$$
 (2)

Для углекислого газа эта фазовая диаграмма имеет вид, показанный на рис. 1. При температуре насыщенных паров  $T_s$ =243 К,  $P_r$ =9·10<sup>5</sup> Па.



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма пар-жидкость углекислого газа

Fig. 1. Carbon dioxide vapor-liquid phase diagram

Для описания внешнего потока разработанная физико-математическая модель включает законы сохранения массы жидкой и паровой фаз хладагента с интенсивностью массообмена в правой части законов сохранения массы фаз (3) и (4), определяемой интенсивностью выделения тепла при конденсации и притока тепла из грунта [22]

$$\frac{d(\rho_f \alpha_f v)}{dz} = -\frac{Q}{lsh'}$$
(3)

$$\frac{d(\rho_g \alpha_g v)}{dz} = \frac{Q}{lSh'}$$
(4)

закон сохранения импульса в гидравлическом приближении

$$\frac{dP}{dz} + \left(\rho_f \alpha_f + \rho_g \alpha_g\right) \frac{v^2}{2h} = \left(\rho_f \alpha_f + \rho_g \alpha_g\right) g, \qquad (5)$$

закон сохранения энергии

$$\frac{d\left(\left(\rho_{f}\alpha_{f}c_{f}+\rho_{g}\alpha_{g}c_{g}\right)\nu T\right)}{dz}=\frac{Q}{Sh'}$$
(6)

где  $\rho_f$  и  $\rho_g$  – плотности жидкой и газовой фаз хладагента, кг/м<sup>3</sup>;  $\alpha_f$  и  $\alpha_g$  – массовое содержание жидкой и газообразной фаз в общем потоке, д.е.; P – давление, Па; T – температура, К;  $c_f$  и  $c_g$  – удельные теплоёмкости жидкой и газовой фаз хладагента, Дж/(кг·К); S – площадь поперечного сечения зазора между внутренней и внешней трубой термостабилизатора, м<sup>2</sup>; h – длина трубы термостабилизатора, м; l – удельная теплота фазового перехода паржидкость, Дж/кг; Q – тепловой поток на внешней границе внешней трубы, Вт (рис. 2). На рис. 2  $r_{in}$  и  $r_{out}$  – внутренние радиусы внутренней и внешней труб термостабилизатора, м.

Площадь поперечного сечения зазора между внутренней и внешней трубой термостабилизатора определяется из геометрических соображений:

$$S = \pi (r_{out}^2 - r_{in}^2).$$
(7)

В качестве замыкающих соотношений используются уравнение состояния Редлиха–Квонга

$$P = \frac{\rho_i RT}{M - \rho_i b} - \frac{\rho_i^2 a}{\sqrt{T} M (M + \rho_i b)}, i = g, f, \qquad (8)$$

и материальное соотношение для массовых содержаний фаз

$$\alpha_f + \alpha_g = 1, \tag{9}$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); M – молярная масса, кг/моль; i – индекс; a,  $H \cdot M^4 K^{0,5}/моль^2$ , b,  $M^3/моль$  – коэффициенты Редлиха–Квонга, зависящие от критических давления  $P_c$ , Па, и температуры  $T_c$ , К, следующим образом:

$$a = 0,427 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c},\tag{10}$$

$$b = 0,0866 \frac{RT_c}{P_c}.$$
 (11)

При решении уравнения (8) на линии насыщения наименьший корень для плотности соответствует газовой фазе, а наибольший – жидкой.

Граничные условия для второй подзадачи задаются сшивкой решений с внутренней подзадачей в нижней части трубы глубиной *h*, м:

$$P(z = h) = P_{in}(z = h),$$
 (12)

$$T(z=h)=T_s,$$
 (13)

$$\alpha_f(z=h) = 1, \tag{14}$$

$$v(z=h) = \sqrt{2gh}.$$
 (15)



- **Рис. 2.** Схема термостабилизатора с цилиндрической трубой, синяя стрелка показывает направление внутреннего потока жидкого хладагента, голубые стрелки направления внешнего двухфазного потока хладагента, красные стрелки обозначают тепловой поток на внешней границе внешней трубы
- Fig. 2. Diagram of a heat stabilizer with a cylindrical pipe, the blue arrow shows the direction of the internal flow of liquid refrigerant, the light blue arrows show the directions of the external two-phase flow of refrigerant, the red arrows indicate the heat flow at the outer boundary of the outer pipe

Третья подзадача описывает теплообмен термостабилизатора с окружающим грунтом. Такой процесс описывается одномерным стационарным уравнением теплопроводности с зональнонеоднородным распределением теплофизических свойств материалов (рис. 3):

$$\frac{1}{r\rho c_p} \frac{\partial}{\partial r} \left( r\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0, \tag{16}$$

где  $\rho$  – плотность материала, проводящего через себя тепловое поле, кг/м<sup>3</sup>;  $c_p$  – удельная изобарная

теплоёмкость этого материала, Дж/(кг·К);  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К). На рис. 3  $r_{out1}$  – внешний радиус внешней трубы, м;  $\lambda_1$  – коэффициент теплопроводности стали, Вт/(м·К);  $\lambda_2$  – коэффициент теплопроводности грунта, Вт/(м·К).



**Рис. 3.** Зонально-неоднородное распределение значений коэффициента теплопроводности для цилиндрической трубы



Граничные условия соответствуют заданию температур на внутренней границе внешней трубы термостабилизатора и в невозмущённой части грунта, находящейся на некотором расстоянии  $r_{ef}$ , м, равном половине расстояния между соседними термостабилизаторами. Распределение температуры на внутренней границе внешней трубы находится из решения второй подзадачи, описанной выше. Тогда граничные условия для уравнения (16) принимают вид:

$$T(r = r_{out}) = T(z), \tag{17}$$

$$T(r = r_{ef}) = T_r, \tag{18}$$

где *T<sub>r</sub>* – температура невозмущённого грунта, К.

С учётом граничных условий (17) и (18) решение уравнения теплопроводности (16) для теплового потока в системе грунт-термостабилизатор имеет вид [23, 24]:

$$Q = \frac{2\pi h(T_r - T_s)}{\frac{1}{\lambda_1} \ln \frac{r_{out1}}{r_{out1}} + \frac{1}{\lambda_2} \ln \frac{r_{ef}}{r_{out1}} + \frac{1}{\alpha_1 r_{out1}}},$$
(19)

где коэффициент теплоотдачи с внутренней поверхности внешней трубы вычисляется по формуле

$$\alpha_1 = \frac{Q_c}{2(T_w - T_s)\pi r_{out}h}.$$
(20)

Здесь  $T_w$  – температура внешней стенки внешней трубы, К, определяемая как

$$T_w = T_s + \frac{Q}{2\pi h \lambda_1} \ln \frac{r_{out1}}{r_{out}}.$$
 (21)

а  $Q_c$  – конвективный тепловой поток, Вт:

$$Q_c = \left(\rho_f \alpha_f c_f + \rho_g \alpha_g c_g\right) v S(T_s - T_e), \qquad (22)$$

где *T<sub>e</sub>* – температура воздуха на поверхности, К.

Учёт оребрения внешней поверхности внешней трубы термостабилизатора в рамках классической теплофизической теории не применим, поскольку эта теория предполагает конвективный теплообмен внешней среды с рёбрами, а замороженный грунт является неподвижной средой. Поэтому предлагается развить концепцию скин-фактора [25], хорошо зарекомендовавшую себя в задачах подземной гидромеханики с техногенными трещинами в нефтенасыщенных пластах, для описания эффективности конструкции термостабилизатора с оребрением. Наличие техногенной трещины увеличивает приток жидкости к скважине. Как правило, на практике при использовании концепции скин-фактора для характеристики этого эффекта вводится эффективный увеличенный размер скважины, граница которой проходит по половине длины образовавшейся техногенной трещины. При развитии концепции скин-фактора в силу аналогии увеличение теплового потока за счёт оребрения учитывается увеличением размеров внешней трубы термостабилизатора таким образом, чтобы её эффективная граница проходила посередине рёбер. Поэтому предполагается введение эффективного радиуса внешней трубы термостабилизатора как её исходного радиуса с добавкой дополнительного размера  $\delta$ , м, принимаемого равным половине длины рёбер (рис. 4). В моделируемой задаче рассматривается термостабилизатор с равномерным оребрением одинаковой длины по всей его поверхности. Регулирование геометрических размеров и расположения ребер позволяет более интенсивно воздействовать охлаждающим тепловым потоком на отдельные участки грунта, что будет рассмотрено в последующих работах.



**Puc. 4.** Оребрённая поверхность трубы **Fig. 4.** Finned pipe surface

Решение первой подзадачи (1), (2) осуществляется аналитически, а плотность жидкой фазы хладагента определяется из уравнения состояния Редлиха–Квонга с помощью метода Кардано.

Вторая (3)–(15) и третья (16)–(22) подзадачи связаны между собой через тепловой поток на внешней границе внешней трубы термостабилизатора. Дискретизация дифференциальных уравнений (3)–(6) осуществляется с помощью метода Эйлера. Для определения теплового потока (19) с учётом выражений (20)–(22) используется метод простой итерации.

#### Результаты исследования

Расчёт эффективности работы термостабилизатора с углекислым газом в качестве хладагента [26] проведён при следующих модельных параметрах: температура насыщения T<sub>s</sub>=243 К, температура воздуха на поверхности Т<sub>е</sub>=233 К, исходная температура грунта T<sub>r</sub>=270 К, давление насыщенных паров P<sub>r</sub>=0,9 МПа, длина заглублённой части трубы термостабилизатора *h*=20 м, половина длины рёбер  $\delta$ =1,5 см, удельная теплота фазового перехода *l*=215 кДж/кг, удельные теплоёмкости жидкой *c<sub>f</sub>*=2155 Дж/(кг·К) и газовой *c<sub>g</sub>*=791 Дж/(кг·К) фаз хладагента, универсальная газовая постоянная R=8,314 Дж/(моль К), ускорение свободного падения g=9,81 м/c<sup>2</sup>, коэффициенты теплопроводности стали  $\lambda_1 = 70$  Вт/(м·К) и грунта  $\lambda_2 = 2$  Вт/(м·К), молярная масса хладагента М=44 г/моль, критические параметры T<sub>c</sub>=304 К, P<sub>c</sub>=7,38 МПа, тогда из уравнения состояния Редлиха-Квонга плотность жидкой фазы хладагента во внутренней трубе термостабилизатора  $\rho_{fin}$ =933 кг/м<sup>3</sup>.

Распределение давления по длине внутренней трубы термостабилизатора представлено на рис. 5 и имеет линейный вид.



**Рис. 5.** Распределение давления по длине внутренней трубы термостабилизатора



При движении хладагента в термостабилизаторе снизу вверх в зазоре между внутренней и внешней трубами происходит испарение хладагента за счёт теплового потока из грунта и наблюдается рост температуры (рис. 6). При наличии оребрения наблюдается более интенсивный теплообмен между грунтом и термостабилизатором, что приводит к повышению температуры хладагента. При этом в обоих случаях давление за счёт гидростатических и межфазных сил снижается (рис. 7). Добавочное изменение давления за счёт изменившегося теплового потока из-за оребрения внешней поверхности внешней трубы термостабилизатора незначительно.



**Рис. 6.** Распределение температуры по длине внешней трубы термостабилизатора: синяя кривая соответствует трубе с оребрением, красная – трубе без оребрения

Fig. 6. Temperature distribution along the heat stabilizer external pipe length: the blue curve corresponds to a pipe with fins, the red curve corresponds to a pipe without fins



**Рис. 7.** Распределение давления по длине внешней трубы термостабилизатора: сплошная синяя кривая соответствует трубе с оребрением, пунктирная красная – трубе без оребрения

Fig. 7. Pressure distribution along the heat stabilizer external pipe length: the solid blue curve corresponds to a pipe with fins, the dotted red one corresponds to a pipe without fins

Тепловой поток на границе внешней поверхности термостабилизатора в силу незначительного изменения температуры хладагента в зазоре между внешней и внутренней трубами термостабилизатора (изменение порядка 3 К) практически не меняется и без оребрения равен примерно 1614 Вт. Такому потоку соответствует распределение температуры в грунте в пределах 2 м от термостабилизатора, представленное на рис. 8. Видно, что вблизи термостабилизатора грунт охлаждается эффективно. При наличии оребрения тепловой поток увеличивается до 1781 Вт, что больше на 10 %. Это приводит к более эффективному охлаждению грунта в пределах расстояния 1 м от термостабилизатора. Достоверность полученных результатов подтверждается сопоставлением модельных расчётов с данными, полученными коллективом авторов под руководством В.К. Васильева и В.А. Максименко, в которых радиус охлаждения грунта составляет 1 м, а температура в грунте снижается на 3-5 К [27].



**Рис. 8.** Распределение температуры в грунте: синяя кривая соответствует трубе с оребрением, красная – трубе без оребрения

*Fig. 8.* Temperature distribution in the soil: the blue curve corresponds to a pipe with fins, the red curve corresponds to a pipe without fins

#### Выводы

- 1. Разработана физико-математическая модель процесса тепломассообмена в системе термостабилизатор-грунт, на основе подходов механики многофазных сред учитывающая фазовые превращения хладагента, наличие оребрения внешней поверхности термостабилизатора и внутренней трубы, разделяющей разнонаправленные гидродинамические потоки хладагента.
- В рамках такой модели для определения интенсивности фазового перехода впервые использовано соотношение количества теплоты, выделяющейся за счёт испарения хладагента, и теплоты, притекающей из грунта в термостабилизатор.
- Показано, что оребрение внешней поверхности внешней трубы термостабилизатора может быть учтено в рамках развития концепции скинфактора.
- 4. Установлено, что наличие оребрения внешней поверхности внешней трубы термостабилизатора увеличивает тепловой поток из грунта на 10 %, что позволяет снизить температуру грунта вблизи поверхности термостабилизатора на 5 К.
- Определено, что грунт эффективно охлаждается в пределах расстояния 1 м от термостабилизатора; это расстояние рекомендуется в качестве оптимального для размещения соседнего термостабилизатора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Охлопкова Т.В., Гурьянов Г.Р., Плотников А.А. Строительство и проектирование зданий и сооружений в условиях вечной мерзлоты // Инженерный вестник Дона. – 2018. – № 4. – С. 1–12.
- Heat performances of a thermosyphon as affected by evaporator wettability and filling ratio / Z. Xu, Y. Zhang, B. Li, C.C. Wang, Q. Ma // Applied Thermal Engineering. – 2018. – Vol. 129. – P. 665–673. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.10.07.
- 3. О механизме теплопереноса в слое теплоносителя на нижней крышке закрытого двухфазного термосифона / К.О. Пономарев, Г.В. Кузнецов, Д.В. Феоктистов, Е.Г. Орлов, В.И. Максимов // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2020. Т. 6. № 1 (21). С. 65–86. DOI: 10.21684/2411-7978-2020-6-1-65-86.
- 4. Asirvatham L.G., Wongwises S., Babu J. Heat transfer performance of a glass thermosyphon using graphene-acetone nanofluid // Journal of Heat Transfer. 2015. Vol. 137. № 11. P. 111502. DOI: 10.1115/1.4030479.
- 5. Максимов В.И., Нурпейис А.Е. Новый подход к моделированию процесса формирования теплового режима термосифонов больших размеров для использования геотермальной теплоты // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330. № 8. С. 78–86. DOI 10.18799/24131830/2019/8/2214.
- 6. Ермилова Н.Ю., Журавлев А.В., Тян В.Ю. Термостабилизация многолетнемерзлых грунтов: технологии и оборудование // Инженерный вестник Дона. 2021. № 5. С. 1–9.
- 7. Плотников А.А., Гурьянов Г.Р. Современные методы охлаждения многолетнемерзлых грунтовых оснований многоэтажных жилых зданий // Вестник МГСУ. 2021. Т. 16. № 5. С. 535–544. DOI: 10.22227/1997-0935.2021.5.535-544.
- 8. Fadhl B., Wrobel L.C., Jouhara H. Numerical modelling of the temperature distribution in a two-phase closed thermosyphon // Applied Thermal Engineering. 2013. Vol. 60. P. 122–131. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2013.06.044.
- Performance optimization of a two-phase closed thermosyphon through CFD numerical simulations / T. Bouhal, Y. Agrouaz, T. Kousksou, T. El Rhafiki, Y. Zeraouli // Applied Thermal Engineering. – 2018. – Vol. 128. – P. 551–563. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.09.049.
- Nurpeiis A., Orlova E., Ponomarev K. An experimental study of the influence of a thermosyphon filling ratio on a temperature distribution in characteristic points along the vapor channel height // MATEC Web of Conference. – 2017. – Vol. 110. – P. 1–5.
- 11. Experimental study on the effect of fill ratio on an R744 two-phase thermosyphon loop / Z. Tong, X.-H. Liu, Z. Li, Y. Jiang // Applied Thermal Engineering. 2016. Vol. 99. P. 302–312. DOI: 10.1016/j.460 applthermaleng.2016.01.065.
- 12. Guichet V., Jouhara H. Condensation, evaporation and boiling of falling films in wickless heat pipes (two-phase closed thermosyphons): a critical review of correlations // International Journal of Thermofluids. 2019. № 100001. DOI: 10.1016/j.ijft.2019.100001.
- 13. MacGregor R.W., Kew P.A., Reay D.A. Investigation of low global warming potential working fluids for a closed two-phase thermosiphon // Applied Thermal Engineering. 2013. V. 51. № 1. P. 917–925.
- Unsteady experimental and numerical analysis of a two-phase closed thermosyphon at different filling ratios / D. Jafari, S. Filippeschi, A. Franco, P. Di Marco // Experimental Thermal and Fluid Science. – 2017. – Vol. 81. – P. 164–174. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2016.10.022.
- 15. Basaran A. Experimental investigation of R600a as a low GWP substitute to R134a in the closed-loop two-phase thermosyphon of the mini thermoelectric refrigerator // Applied Thermal Engineering. 2022. Vol. 211. № 118501. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2022.118501.
- 16. Experimental study on the thermal performance of a novel two-phase loop thermosyphon under low-heat-flux conditions / L. Wang, W. Zhong, W. Min, Z. Wang, X. Cao // Applied Thermal Engineering. 2024. Vol. 236A. № 121447. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2023.121447
- Experimental investigation of the thermal resistance of advanced two-phase thermosyphon heatsinks / M. Vincent, O. Ghaffari, Y.N. Larimi, F. Grenier, S. Jasmin, L. Frechette, J. Sylvestre // Applied Thermal Engineering. – 2024. – Vol. 238. – № 122108. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2023.122108.
- 18. Kabov O.A., Chinnov E.A. Vapor-gas mixture condensation in a two-chamber vertical thermosyphon // Journal of Enhanced Heat Transfer. 2002. Vol. 9. № 2. P. 57–67. DOI: 10.1615/JEnhHeatTransf.v9.i2.10.

- 19. A novel thermosyphon cooling applied to concentrated photovoltaic-thermoelectric system for passive and efficient heat dissipation / H. Yao, W. Pu, J. Wang, Y. Qin, L. Qiao, N. Song // Applied Thermal Engineering. 2024. Vol. 236A. № 121460. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2023.121460.
- Effect of compact thermosyphon height on boiling curve and thermal performance: a visualization analysis / S. Qin, Y. Liu, R. Ji, H. Zhang, L. Jin, C. Yang, X. Meng // Applied Thermal Engineering. – 2024. – Vol. 240. – № 122142. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2023.122142.
- 21. Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Numerical investigation of the influence of convection in a mixture of combustion products on the integral characteristics of the evaporation of a finely atomized water drop // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2014. Vol. 87. № 1. P. 103–111. DOI: 10.1007/s10891-014-0990-8.
- 22. Митропов В.В, Цветков О.Б. Основы теории массообмена. СПб: Университет ИТМО, 2019. 126 с.
- 23. Лыков А.В. Тепломассообмен: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Энергия, 1978. 480 с.
- 24. Кислицын А.А. Основы теплофизики. Тюмень: Изд-во Тюмен. гос. ун-та, 2002. 150 с.
- 25. Экономидес М., Олайни Р., Валько П. Унифицированный дизайн гидроразрыва пласта: от теории к практике / пер. с англ. И.И. Вафин. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2007. 234 с.
- 26. Возможные пути снижения выбросов углекислого газа / А.М. Гафуров, Б.М. Осипов, Р.З. Гатина, Н.М. Гафуров // Проблемы энергетики. 2017. Т. 19. № 9–10. С. 21–31.
- 27. Исследование работы сезоннодействующего термостабилизатора грунта / В.С. Евдокимов, В.А. Максименко, В.К. Васильев, А.В. Третьяков // Problemele Energeticii Regonale. 2014. № 3 (26). С. 74–80.

#### Информация об авторах

**Александр Янович Гильманов**, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры моделирования физических процессов и систем физико-технического института, Тюменский государственный университет, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6; a.y.gilmanov@utmn.ru; https://orcid.org/0000-0002-7115-1629

**Андрей Сергеевич Ким**, заместитель директора ООО «Альянс», Россия, 625003, г. Тюмень, Харьковская ул., 83a, стр. 4; 3659696@mail.ru

**Александр Павлович Шевелёв**, кандидат физико-математических наук, профессор кафедры моделирования физических процессов и систем физико-технического института Тюменский государственный университет, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6; a.p.shevelev@utmn.ru; https://orcid.org/0000-0003-0017-4871

Поступила в редакцию: 11.01.2024 Поступила после рецензирования: 18.01.2024 Принята к публикации: 27.09.2024

#### REFERENCES

- 1. Okhlopkova T.V., Guryanov G.R., Plotnikov A.A. Construction and design of buildings and structures in permafrost conditions. *Engineering Bulletin of the Don*, 2018, no. 4, pp. 1–12. (In Russ.)
- 2. Xu Z., Zhang Y., Li B., Wang C.C., Ma Q. Heat performances of a thermosyphon as affected by evaporator wettability and filling ratio. *Applied Thermal Engineering*, 2018, vol. 129, pp. 665–673. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.10.073.
- Ponomarev K.O., Kuznetsov G.V., Feoktistov D.V., Orlova E.G., Maksimov V.I. On heat transfer mechanism in coolant layer on bottom cover of a two-phase closed thermosiphon. *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, 2020, vol. 6, no. 1 (21), pp. 65–86. (In Russ.) DOI: 10.21684/2411-7978-2020-6-1-65-86.
- 4. Asirvatham L.G., Wongwises S., Babu J. Heat transfer performance of a glass thermosyphon using graphene-acetone nanofluid. *Journal of Heat Transfer*, 2015, vol. 137, no. 11, p. 111502. DOI: 10.1115/1.4030479.
- Maksimov V.I., Nurpeiis A.E. New approach to modelling the formation of large-sized thermosiphons thermal regime for using geothermal heat. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 8, pp. 78–86. (In Russ.) DOI 10.18799/24131830/2019/8/2214.
- 6. Ermilova N.Yu., Zhuravlev A.V., Tyan V.Yu. Thermal stabilization of permafrost soils: technologies and equipment. *Engineering Bulletin of the Don*, 2021, no. 5, pp. 1–9. (In Russ.)
- 7. Plotnikov A.A., Guryanov G.R. Modern methods of cooling permafrost soil foundations of multi-storey residential buildings. *Bulletin of MGSU*, 2021, vol. 16, no. 5, pp. 535–544. (In Russ.) DOI: 10.22227/1997-0935.2021.5.535-544.
- 8. Fadhl B., Wrobel L.C., Jouhara H. Numerical modelling of the temperature distribution in a two-phase closed thermosyphon. *Applied Thermal Engineering*, 2013, vol. 60, pp. 122–131. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2013.06.044.
- Bouhal T., Agrouaz Y., Kousksou T., El Rhafiki T., Zeraouli Y. Performance optimization of a two-phase closed thermosyphon through CFD numerical simulations. *Applied Thermal Engineering*, 2018, vol. 128, pp. 551–563. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.09.049.
- 10. Nurpeiis A., Orlova E., Ponomarev K. An experimental study of the influence of a thermosyphon filling ratio on a temperature distribution in characteristic points along the vapor channel height. *MATEC Web of Conference*, 2017, vol. 110, pp. 1–5.
- 11. Tong Z., Liu X.-H., Li Z., Jiang Y. Experimental study on the effect of fill ratio on an R744 two-phase thermosyphon loop. *Applied Thermal Engineering*, 2016, vol. 99, pp. 302–312. DOI: 10.1016/j.460 applthermaleng.2016.01.065.
- 12. Guichet V., Jouhara H. Condensation, evaporation and boiling of falling films in wickless heat pipes (two-phase closed thermosyphons): a critical review of correlations. *International Journal of Thermofluids*, 2019, no. 100001. DOI: 10.1016/j.ijft.2019.100001.

- 13. 1MacGregor R.W., Kew P.A., Reay D.A. Investigation of low global warming potential working fluids for a closed two-phase thermosiphon. *Applied Thermal Engineering*, 2013, vol. 51, no. 1, pp. 917–925.
- 14. Jafari D., Filippeschi S., Franco A., Di Marco P. Unsteady experimental and numerical analysis of a two-phase closed thermosyphon at different filling ratios. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2017, vol. 81, pp. 164–174. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2016.10.022.
- 15. Basaran A. Experimental investigation of R600a as a low GWP substitute to R134a in the closed-loop two-phase thermosyphon of the mini thermoelectric refrigerator. *Applied Thermal Engineering*, 2022, vol. 211, no. 118501. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2022.118501.
- Wang L., Zhong W., Min W., Wang Z., Cao X. Experimental study on the thermal performance of a novel two-phase loop thermosyphon under low-heat-flux conditions. *Applied Thermal Engineering*, 2024, vol. 236A, no. 121447. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2023.121447.
- Vincent M., Ghaffari O., Larimi Y.N., Grenier F., Jasmin S., Frechette L., Sylvestre J. Experimental investigation of the thermal resistance of advanced two-phase thermosyphon heatsinks. *Applied Thermal Engineering*, 2024, vol. 238, no. 122108. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2023.122108.
- 18. Kabov O.A., Chinnov E.A. Vapor-gas mixture condensation in a two-chamber vertical thermosyphon. *Journal of Enhanced Heat Transfer*, 2002, vol. 9, no. 2, pp. 57–67. DOI: 10.1615/JEnhHeatTransf.v9.i2.10.
- Yao H., Pu W., Wang J., Qin Y., Qiao L., Song N. A novel thermosyphon cooling applied to concentrated photovoltaicthermoelectric system for passive and efficient heat dissipation. *Applied Thermal Engineering*, 2024, vol. 236A, no. 121460. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2023.121460.
- 20. Qin S., Liu Y., Ji R., Zhang H., Jin L., Yang C., Meng X. Effect of compact thermosyphon height on boiling curve and thermal performance: A visualization analysis. *Applied Thermal Engineering*, 2024, vol. 240, no. 122142. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2023.122142.
- Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Numerical investigation of the influence of convection in a mixture of combustion products on the integral characteristics of the evaporation of a finely atomized water drop. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2014, vol. 87, no. 1, pp. 103–111. DOI: 10.1007/s10891-014-0990-8.
- 22. Mitropov V.V, Cvetkov O.B. Fundamentals of the theory of mass transfer. Saint Petersburg, University ITMO Publ., 2019. 126 p. (In Russ.)
- 23. Lykov A.V. *Heat and mass transfer: a reference book.* 2nd ed., reprint and additional. Moscow, Energiya Publ., 1978. 480 p. (In Russ.)
- 24. Kislicyn A.A. Fundamentals of thermophysics. Tyumen, University of Tyumen Publ. house, 2002. 150 p. (In Russ.)
- 25. Economides M., Oligney R., Valko P. Unified fracture design. Alvin, Orsa Press, 2002. 141 p.
- Gafurov A.M., Osipov B.M., Gatina R.Z., Gafurov N.M. Possible ways of decrease in emissions of carbon dioxide gas. *Energy* problems, 2017, vol 19, no. 9–10, pp. 21–31. (In Russ.)
- 27. Evdokimov V.S., Maximenko V.A., Vasilyev V.K., Tretyakov A.V. The experimental research of the season-acting thermostabilizer of soil. *Problemele Energeticii Regonale*, 2014, no. 3(26), pp. 74–80. (In Russ.)

#### Information about the authors

**Alexander Ya. Gilmanov**, Cand. Sc., Senior Lecturer, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation: a.y.gilmanov@utmn.ru; https://orcid.org/0000-0002-7115-1629

Andrey S. Kim, «Alians» LLC, 83a, bld. 4, Kharkovskaya street, Tyumen, 625003, Russian Federation; 3659696@mail.ru

**Alexander P. Shevelev**, Cand. Sc., Professor, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation; a.p.shevelev@utmn.ru; https://orcid.org/0000-0003-0017-487

Received: 11.01.2024 Revised: 18.01.2024 Accepted: 27.09.2024 УДК 504.064.4 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4521 Шифр специальности ВАК: 1.6.21

# Современные технологии ремедиации загрязненных тяжелыми металлами донных осадков

### Е.С. Ушакова, П.А. Белкин<sup>⊠</sup>

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия, г. Пермь

<sup>™</sup>pashabelkin@mail.ru

Аннотация. Актуальность исследования определяется необходимостью своевременного контроля состояния водных бассейнов и предупреждения их катастрофического загрязнения вследствие процессов обращения с донными осадками. Цель работы заключается в необходимости обобщения нормативных и опубликованных данных, посвященных проблеме оценки загрязнения донных осадков и применению современных технологий ремедиации отложений, загрязненных тяжелыми металлами. Результаты и выводы. В работе показано, что наиболее существенные преобразования состава и свойств донных осадков закономерно происходят в условиях наивысшей нагрузки, характерной для исторически промышленно развитых и урбанизированных регионов. Проведен обзор нормативного обеспечения работ по оценке и восстановлению загрязненных донных осадков. Подсвечены пробелы в существующей нормативной базе, применяемой в России, связанные с отсутствием требований к безопасным концентрациям токсичных металлов в донных осадках. Проведены систематизация и анализ применяемых технологий по ремедиации донных осадков. К главным направлениям таких работ относится применение физических, физико-химических, химических и биологических методов восстановления и очистки донных осадков. Реализация перечисленных методов производится как в условиях существующего залегания осадков (in situ), так и с извлечением массива осадка (ex situ). Преимуществом первого варианта является более низкая стоимость производства работ, при этом ремедиация осадков вне водоёма позволяет достичь более высокой степени очистки от тяжелых металлов. Проведенный обзор показал перспективность использования гибридных технологий ремедиации с подбором комплекса методов, отвечающих требованиям к эффективности очистки и экономической целесообразности, а также возможность использования загрязненных осадков для производства товарной продукции.

**Ключевые слова:** донные отложения, тяжелые металлы, природоохранное законодательство, ремедиация in-situ и ex-situ, утилизация, вторичная переработка

**Благодарности:** Исследования проведены в рамках гранта Президента РФ № МК-4377.2022.1.5, а также при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект FSNF-2020-0021.

**Для цитирования:** Ушакова Е.С., Белкин П.А. Современные технологии ремедиации загрязненных тяжелыми металлами донных осадков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 54–68. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4521

UDC 504.064.4 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4521

# Modern technologies for remediation of bottom sediments contaminated with heavy metals

## E.S. Ushakova, P.A. Belkin<sup>™</sup>

Perm State University, Perm, Russian Federation <sup>™</sup>pashabelkin@mail.ru **Abstract.** *Relevance.* The need for timely control of the state of water basins and prevention of their catastrophic pollution due to the processes of handling bottom sediments. *Aim.* To generalize normative and published data devoted to the problem of assessment of bottom sediments pollution and application of modern technologies of remediation of sediments contaminated with heavy metals. *Results and conclusions.* The article shows that the most significant transformations in the composition and properties of bottom sediments naturally occur in the conditions of the highest load, typical for historically industrialized and urbanized regions. The authors have carried out a review of regulatory support for the assessment and remediation of contaminated bottom sediments. The paper highlights the gaps in the existing regulatory framework applied in Russia related to the lack of requirements for safe concentrations of toxic metals in bottom sediments. Systematization and analysis of applied technologies for bottom sediments remediation are carried out. The main directions of such works include application of physical, physico-chemical, chemical and biological methods of bottom sediments remediation and purification. These methods can be implemented either *in situ* or *ex situ*. The advantage of the first option is the lower cost of the works, while the remediation of sediments outside the water body allows achieving a higher degree of purification from heavy metals. The review shown the prospect of using hybrid remediation technologies with the selection of a set of methods that meet the requirements for treatment efficiency and economic feasibility, as well as the possibility of using contaminated sludge for the products.

Keywords: bottom sediments, heavy metals, environmental legislation, in-situ and ex-situ remediation, utilization, recycling

**Acknowledgments:** The research was carried out within the framework of the grant of the President of the Russian Federation no. MK-4377.2022.1.5, and with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project FSNF-2020-0021.

**For citation:** Ushakova E.S., Belkin P.A. Modern technologies for remediation of bottom sediments contaminated with heavy metals. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 54–68. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4521

#### Введение

Проблема загрязнения донных осадков водных объектов естественного и искусственного происхождения проявляется все отчетливее в силу роста интенсивности хозяйственной деятельности человека. Эта деятельность сопряжена с трансформацией самих водных объектов при создании водохранилищ, ведением строительных и дноуглубительных работ, а также связана с загрязнением водосборных территорий. Исследователи отмечают неуклонное снижение значения комплекса природных условий осадконакопления и наоборот возрастающую роль процессов техноседиментогенеза при формировании состава и свойств донных осадков в пределах промышленно-урбанизированных территорий и акваторий [1].

Наиболее существенные преобразования состава и свойств донных осадков закономерно происходят в условиях наивысшей нагрузки, характерной для исторически промышленно развитых и урбанизированных регионов. Так, реализация технического обслуживания разветвленной системы рек и каналов в г. Санкт-Петербурге связана с необходимостью проведения дноочистных работ, в результате которых ежегодно перемещаются около 150-200 тыс. м<sup>3</sup> осадков, загрязненных комплексом тяжелых металлов: Ni, Zn, Cu, Cr, Mn, Cd [2]. Зарубежными исследованиями на примере р. Темзы (Англия), р. Рейн (Нидерланды), р. Одры (Польша) показано влияние паводкового периода на ремобилизацию тяжелых металлов [3–5]. Вместе с экологическими аспектами, загрязнение донных осадков несет в себе и прямой экономический урон. По данным Агентства по охране окружающей среды США, загрязненные речные отложения наносят ущерб окружающей среде на сумму более 16 миллиардов долларов в год [6]. Кроме того, мероприятия по очистке и рекультивации загрязненных осадков также характеризуются высокой стоимостью. Например, стоимость работ по реализации проекта рекультивации загрязненных донных отложений в Гамильтонской гавани (Канада) составила 139 млн долларов [7].

Одной из актуальных проблем является существенный рост скорости седиментации на зарегулированных реках. На территории Российской Федерации насчитывается порядка 2650 водохранилищ, преимущественно представляющих собой малые искусственные водоемы, созданные для целей орошения, сельскохозяйственного водоснабжения или использования водных ресурсов для нужд предприятий [8]. Вследствие зарегулированности стока в таких водоёмах происходят снижение миграционной способности растворенных веществ и ускорение аккумуляции осадка в чашах водохранилищ [9], что снижает срок службы водохранилищ и уменьшает их объем. Так, исследованиями показано, что в водохранилищах потенциально способны задерживаться 4-5 млрд т наносов в год, что составляет более 53 % от глобального потока наносов в регулируемых бассейнах, или 28 % от массы всех влекомых наносов в реках [10, 11]. С экологической точки зрения необходимо уделять внимание мелким частицам (диаметром <0,5 мм), которые переносятся в виде взвешенных наносов и способны к ремобилизации тяжелых металлов, адсорбированных из пелитовой фракции [11].

Известно, что создание и эксплуатация водохранилищ вызывают ряд негативных последствий, таких как подтопление и затопление территорий (затопление населенных пунктов, затопление ценных земель, повышение влажности на прилегающей территории, увеличение продолжительности туманов, деградация ландшафтов, нарушение нормальных условий нерестилищ рыб и т. д.) [12]. В настоящее время осушение малых водохранилищ в пределах населённых пунктов осуществляется в связи с экономической нецелесообразностью их содержания, а также сопутствующими экологическими проблемами. В связи с этим особый интерес представляют отложения (первичные (реликтовые, сохранившиеся после затопления), трансформированные (затопленные почвы и подстилающие породы) и вторичные (образовавшиеся осадки)), сформированные в период осушения чаш водохранилищ или их обмеления в связи с влиянием климата [13], а также проведения дноуглубительных работ, требующие определения их экологического статуса и возможных вариантов решения о санации донных отложений.

Например, после аварии при добыче водорастворимых руд на одном из рудников Верхнекамского месторождения калийно-магниевых солей, произошедшей в 2006 г., во избежание катастрофических процессов было принято решение о снижении уровня Нижнезырянского водохранилища г. Березники (Пермский край) [14, 15]. В результате частичного спуска водохранилища площадь водной поверхности уменьшилась на 58 %, при этом на дневную поверхность вышли 3,56 км<sup>2</sup> донных отложений (рис. 1). Исследованиями в [16], проведенными в 2010-2011 гг., было установлено, что микроэлементный состав отложений водохранилища имеет геохимическое сходство с городскими почвами. В частности, была установлена доминирующая роль никеля в составе депонирующих компонентов среды (почв и осадков). Учитывая, что в аэрогенных потоках на территории доминировали цинк, медь и кадмий, рост концентраций никеля в депонирующих средах может свидетельствовать о едином источнике его поступления, скорее всего связанном с поверхностным стоком с городской территории г. Березники [16]. При этом качество донных отложений характеризуется разным уровнем загрязнения на разных участках водохранилища. Здесь выделены четыре зоны экологической опасности, в том числе около 120 тыс. м<sup>3</sup> донных отложений, в соответствии с нормативными документами, подлежат вывозу и утилизации на спецполигонах или захоронению после обязательной дезинфекции [17].

Во избежание необоснованных затрат на ремедиацию отложений, сформированных в чаше водохранилищ и вскрытых после спуска воды, необходим анализ первичной принадлежности и хозяйственной ценности этих отложений, оценка уровня экологической опасности объекта и степени ущерба, причиненного природной среде в результате создания водохранилищ с выбором направления рекультивации осушенной территории (водохозяйственное, рекреационное, природоохранное лесохозяйственное и т. д.) [18].

Исходя из вышеизложенного следует, что экологическая оценка донных отложений актуальна при проведении проектно-изыскательских работ для объектов капитального строительства, а также в случаях осушения или ликвидации водохранилищ, при проведении дноуглубительных работ для поддержания навигационных глубин. Неотъемлемой частью оценки экологического состояния депонирующих компонентов окружающей среды является исследование содержания в них тяжелых металлов.



Puc. 1. Нижнезырянское водохранилище, г. Березники (Пермский край) Fig. 1. Nizhnezyryanskoe water reservoir, Berezniki (Perm Krai)

2018 г.

Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам при экологической оценке донных отложений как для экологического обоснования капитального строительства, так и при разработке проектов рекультивации. Доступность и токсичность металлов существенно различается в зависимости от формы их нахождения. В случаях выявления высоких концентраций металлов возникает острая необходимость по восстановлению и удалению токсичных веществ из донных отложений рек, каналов, водохранилищ с использованием современных эффективных и экологических подходов. Для определения выбора подходящей технологии восстановления донных отложений необходим анализ преимуществ и недостатков существующих зарубежных и российских методов.

Целью данной работы является проведение литературного обзора, посвященного рассмотрению современных технологий ремедиации донных отложений, загрязненных тяжелыми металлами.

#### Правовые аспекты ремедиации донных осадков и оценки экологического состояния донных отложений

Вопрос загрязнения донных осадков наиболее актуален для морских держав с развитой судоходной и портовой инфраструктурой. Ежегодно в Европе вычерпывается более 200 млн м<sup>3</sup> донных отложений, половина из которых являются загрязненными и требуют специального управления, обработки или утилизации [19].

Основным руководящим документом в области охраны водных ресурсов в Европейском Союзе является Водная рамочная директива (Water Framework Directive). Наряду с этим всеобъемлющим документом на уровне отдельных стран принимаются адресные программы и инструкции по рекультивации загрязненных территорий и акваторий. Так, в шведском национальном кадастре загрязненных территорий зафиксировано порядка 1160 загрязненных территорий на суше и в море, представляющих очень большой риск для здоровья человека или окружающей среды, в пределах этих территорий выделены 7960 участков, нуждающихся в рекультивации [20]. Наиболее широкий комплекс мер по восстановлению донных отложений как в морской акватории, так и в реках и озерах, включающий в себя планомерные исследования экологического состояния осадков, их классификацию и последующую ремедиацию за счет муниципальных государственных и частных средств, разработан в Норвегии [21].

В Российской Федерации в соответствии с требованиями природоохранного законодательства (рис. 2) объекты, оказывающие негативное влияние на окружающую среду, должны быть поставлены на государственный учет в федеральный государственный реестр. Обязанность ведения инвентаризации таких объектов, оценка их воздействия на окружающую среду и проведение рекультивации является обязанностью собственника. Оценка уровней загрязнения донных отложений и рассмотрение вариантов их использования, как правило, выполняются в рамках проектных работ для обоснования капитального строительства, где в проектной документации предусмотрены мероприятия по охране окружающей среды.

Статус донных осадков в Водном кодексе РФ закреплён в понятии «донный грунт». Согласно указанному нормативному документу, донный грунт – грунт дна водных объектов, извлеченный при проведении дноуглубительных, гидротехнических работ, строительстве, реконструкции, эксплуатации гидротехнических и иных сооружений, искусственных островов, установок, расположенных на водных объектах, создании и содержании внутренних водных путей Российской Федерации, предотвращении негативного воздействия вод и ликвидации его последствий и в иных случаях, установленных федеральными законами. Согласно настоящему определению, донные отложения следует рассматривать с позиции оценки извлеченного грунта (донного) при проведении работ по капитальному строительству и эксплуатационных мероприятий [22].

На практике процедура и варианты использования извлеченного донного грунта выполняются согласно приказу Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 15 апреля 2020 года N 220 «Порядок использования донного грунта, извлеченного при проведении дноуглубительных и других работ, связанных с изменением дна и берегов водных объектов». Согласно Приказу, дноуглубительные работы осуществляются для поддержания навигационных глубин. При этом авторы отмечают, что с проведением дноуглубительных работ, при канализировании водотоков, может быть связано развитие эрозионных деформаций, изменяющих русло [23].

Одним из наиболее широкоиспользуемых вариантов размещения грунтов при дноуглубительных работах в морских портах является захоронение грунта во внутренних морских водах и в территориальном море в подводные отвалы, которое осуществляется на основании разрешения, выданного Росприроднадзором. По данным Северо-Западного бассейнового филиала ФГУП «Росморпорт», только в морском порту Большой порт Санкт-Петербурга объем изъятого донного грунта при проведении ремонтных дноуглубительных работ в акватории порта составил 102,8 тыс м<sup>3</sup> [24]. Федеральный закон от 10.01.2002 N 7-ФЗ "Об охране окружающей среды" / Federal Law dated 10.01.2002 N 7-FZ "On Environmental Protection"

✓ Постановление	✓ Постановление	✓ Постановление		
Правительства Российской	Правительства Российской	Правительства Российской		
Федерации от 07.05.2022 №	Федерации от 31.12.2020 №	Федерации от 30.06.2021 №		
830 «Об утверждении Правил	2398 «Об утверждении	1096 «О федеральном		
создания и ведения	критериев отнесения	государственном		
государственного реестра	объектов, оказывающих	экологическом контроле		
объектов, оказывающих	негативное воздействие на	(надзоре)»/		
негативное воздействие на	окружающую среду, к			
окружающую среду»/ объектам I, II, III и IV				
	категорий»/			
Resolution of the Government	Resolution of the Government	Resolution of the Government		
of the Russian Federation of	of the Russian Federation of	of the Russian Federation of		
07.05.2022 No. 830	31.12.2020 No. 2398	30.06.2021 No. 1096		

✓ Приказ Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 12.08.2022 № 532 «Об утверждении формы заявки о постановке объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, на государственный учет, содержащей сведения для внесения в государственный сведения для внесения в государственный рестр объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, в том числе в форме электронных документов, подписанных усиленной квалифицированной электронной подписью»/
 Огder of the Ministry of Natural Resources and Environment of the Russian Federation of

Приказ Росприроднадзора от 104 «Об утверждении 06.02.2020 № Административного регламента предоставления государственной услуги по государственному учету объектов, оказывающих негативное воздействие на среду, окружающую подлежащих федеральному государственному экологическому надзору»/

Order of the Federal Service for Supervision of Natural Resources Management of 06.02.2020 No. 104

**Рис. 2.** Нормативное обеспечение обращения с объектами негативного воздействия на окружающую среду в РФ **Fig. 2.** Regulatory support for management of objects of negative environmental impact in the Russian Federation

Захоронение грунта, извлеченного при проведении дноуглубительных работ, согласно распоряжению Правительства РФ № 27-53-р от 30.12.2015 г., выполняется на основании сравнения средних концентраций веществ на участках дноуглубления и в районе размещения грунтов дноуглубления. Среди тяжелых металлов контролируются ртуть, кадмий, свинец и оловоорганические соединения. В случае отсутствия превышений перечисленных веществ будет произведен дампинг донного грунта без ухудшения качества донных отложений предполагаемого района захоронения.

12.08.2022 No. 532

Данные о возможных вариантах использования извлеченного грунта как на территории России, так и в мировой практике, рассматриваются в рамках проработки раздела проектной документации «Оценка воздействия на окружающую среду» (OBOC). Вариантами размещения вынутого грунта при проведении дноуглубуительных работ можно рассматривать создание искусственных островов для Гонконкгского аэропорта, при расширении порта в г. Роттердаме, в качестве строительного материала для других объектов в Лондоне и т. д.

Несмотря на повышенный интерес к экологическому состоянию донных отложений при оценке уровня загрязнения водных объектов, в настоящее время градостроительными, природоохранными и санитарными нормами на территории Российской Федерации недостаточно разработана система нормирования их состояния, что не позволяет дать обоснованную характеристику уровня их экологического состояния. В настоящее время оценка загрязненности донных отложений осуществляется при организации и проведении наблюдений в рамках мониторинга водных объектов согласно РД 52.24.609-2013 или В рамках инженерноэкологических изысканий для подготовки проектной документации, строительства и реконструкции объектов капитального строительства согласно СП 502.1325800.2021.

В нормативных документах РФ не предусмотрены требования к содержанию загрязняющих веществ в донных грунтах. Однако при обследовании участков работы по оценке уровня загрязнения донных отложений выполняются в соответствии со сводом правил для инженерно-экологических изысканий, являющихся основой для разработки ОВОС. В соответствии с указанными нормативными документами, анализ тяжелых металлов выполняется по следующим элементам: Hg, As, Cu, Zn, Cd, Pb, Ni. С учетом специфики источников загрязнения в пределах водосборной территории перечень металлов может быть скорректирован.

Для оценки экологического состояния донных отложений используется несколько подходов: фоновый (использование значений в фоновом створе или среднее массовой доли каждого определяемого металла для различных типов донных отложений); санитарногигиенический (использование ПДК для почв (грунтов) или региональных нормативов); комплексная интегральная оценка (суммарная оценка загрязнения Zc грунтов, извлекаемых со дна) (табл. 1).

Таблица 1.	Правовой статус оценки загрязнения донных
	отложений

 Table 1.
 Legal status of bottom sediment pollution assessment

Нормативные документы, регламентирующие оценку загрязнения тяжелыми металлами донных отложений Normative documents regulating the assessment of heavy metal contamination of bottom sediments				
РД 52.24.609-20	)13	СП 50	2.1325800.2021	
Перечень приоритетных определяемых тяжелых металлов List of priority heavy metals to be determined (Hg. As. Cu. Zn. Cd. Pb. Cr. Ni)				
Санитарно- гигиенический Sanitary and hygienic	Фоновы Backgrou	й nd	Комплексный Integrated	
ПДК для почв (СанПиН 1.2.3685-21) и Нормы и критерии для донных отложений (Региональный норматив, 1996) MPC for soils (SanPiN 1.2.3685-21) and Norms and Criteria for sediments (Regional Norm, 1996)	Коэффициент загрязнения (РД 52.24.609 Pollution facto (RD 52.24.609 2013)	-2013) r -	Суммарная оценка за- грязнения Zc Total assessment of pollution with Zc	

Любой проект при проведении дноуглубительных работ, связанный с извлечением или перемещением донных отложений, является объектом государственной экологической экспертизы федерального уровня. Для предотвращения негативного воздействия вод и ликвидации его последствий, поддержания надлежащего санитарного состояния водных объектов и благоприятного состояния окружающей среды существуют два варианта: захоронение грунта в специально отведенных районах дна, которые в соответствии со 16 ст. ФЗ «Об охране окружающей среды», не попадают под плату за негативное воздействие на окружающую среду, или грунты могут быть извлеченными на сушу и в таком случае будут считаться отходами [25].

# Существующие технологии ремедиации загрязненных донных отложений

Для понимания специфики формирования загрязнения донных отложений необходим анализ путей поступления тяжелых металлов в пределах водосборной территории бассейна, что впоследствии поможет подобрать эффективную технологию ремедиации. Как правило, в пределах промышленно-урбанизированных территорий именно техногенные источники загрязнения являются доминирующими в поступлении тяжелых металлов в водотоки и их дальнейшем осаждении в толще донных отложений.

Современные подходы к ремедиации загрязненных донных отложений основаны на технологиях очистки загрязненных почв. Выделяют физическую, химическую, биологическую и гибридную ремедиацию, которые включают следующие методы: промывку, электроремедиацию, восстановление, стабилизацию, фитоэкстракцию, биоэкстракцию, фитостабилизацию, иммобилизацию и т. д. (рис. 3). Выбор метода ремедиации донных отложений зависит от большого количества факторов, таких как происхождение и природа загрязнителей, тип и свойства отложений, гранулометрический состав, формы нахождения металлов, содержание органического вещества, а также от себестоимости ремедиационных работ и экологических рисков.

Часто мероприятия по восстановлению или рекультивации затруднены из-за очень высоких финансовых затрат [26]. По данным Европейского агентства по окружающей среде (European Environment Agency – EEA), стоимость проектов по восстановлению обычно составляет от 50000 до 500000 евро, а в случае сильнозагрязненных участков может доходить и до 5 млн [27]. Так, например, стоимость проекта по очистке русла р. Ролфстюн (Швеция) составила 11–13 млн долларов [28].

По месту реализации технологии ремедиации донных осадков подразделяются на применяемые *in situ* и *ex situ* (табл. 2). Следует отметить, что ряд исследователей считает второй подход более эффективным [19, 29–31]. При ремедиации загрязненных донных отложений *in situ* тяжелые металлы зачастую не удаляются из осадка полностью вследствие широкого распространения явлений адсорбции, осаждения и комплексообразования между тяжелыми металлами и осадками [32].

#### Источники загрязнения/ Sources of pollution

Геологическое строение и состав пород, атмосферное осаждение пыли и частиц, вынос частиц почвы с водосборной территории, добыча полезных ископаемых, промышленность, кислые шахтные воды, сбросы сточных вод, поверхностный сток с урбанизированных территорий/ Geological structure and rock composition, atmospheric deposition of dust and particles, transport of soil particles from the catchment area, mining, industry, acid mine water, wastewater discharges, surface runoff from urbanized areas

# Показатели оценки загрязнения/ Pollution assessment indicators

Изменение фациального состава ДО, тяжелые металлы и металлонды (Hg, Cd, Pb, Ni, Cu, Zn, Cr, As, Co, Sb, Sn)/ Changes in facies composition of bottom sediments, heavy metals and metalloids (Hg, Cd, Pb, Ni, Cu, Zn, Cr, As, Co, Sb, Sn)

	Ремедиация загрязненных донных отло:	жений/ К	temediation of contaminated sediments
Te	хнологии очистки (ремедиация)/ Cleaning technologies (remediation)		Вторичное использование/ Recycling
		$\checkmark$	Керамзит/Expanded clay
$\checkmark$	Физическая/Physical	$\checkmark$	Наполнители/Fillers
√	Химическая/Chemical	$\checkmark$	Вспомогательные материалы для бетона/ Concrete
√	Биологическая/Biological		auxiliaries
√	Гибридная/Hybrid	$\checkmark$	Блоки, тротуарная плитка/ Blocks, paving slabs
		$\checkmark$	Пенобетон/Foamed concrete
~	-		

**Рис. 3.** Примеры источников загрязнения и технологии ремедиации донных отложений **Fig. 3.** Examples of pollution sources and bottom sediment remediation technologies

Таблица 2. Преимущества и недостатки методов ремедиации in situ и ex situ

**Table 2.**Advantages and disadvantages of in situ and ex situ remediation methods

	In situ	Ex situ
Преимущества Advantages	<ul> <li>Относительно недорогие/Relatively inexpensive;</li> <li>Прост в использовании/Easy to use;</li> <li>Быстрая ремедиация/Rapid;</li> <li>Не нарушает естественные гидрологические условия Does not disturb natural hydrological conditions;</li> <li>Сокращение объемов обработки и воздействия на отложения Reduced treatment and impact on deposits;</li> <li>Низкий уровень повторного взмучивания при перемещении осадка Low re-suspension during sludge handling</li> </ul>	<ul> <li>Контроль источника загрязнения Pollution source control;</li> <li>Процесс ремедиации находится под контролем Remediation is under control;</li> <li>Высокая эффективность восстановления High recovery efficiency</li> </ul>
Недостатки Disadvantages	<ul> <li>Отсутствие контроля над процессом/Lack of process control;</li> <li>Низкая эффективность восстановления по сравнению с ex situ Low recovery efficiency compared to ex situ;</li> <li>Риск вторичного загрязнения при проведении ремедиации in situ из-за недостаточного снижения общего содержания TM Risk of secondary contamination during in situ remediation due to insufficient reduction of total HM content</li> </ul>	<ul> <li>Высокая стоимость/High cost;</li> <li>Нарушение естественных гидрологических условий Disturbance of natural hydrological conditions;</li> <li>Возможность вторичного загрязнения вследствие изъятия отложения для ремедиации ex-situ Potential for secondary contamination due to removal of sediment for ex situ remediation</li> </ul>

#### Физическая и химическая ремедиация донных отложений

Традиционно выделяют физическую, химическую и физико-химическую ремедиацию донных отложений (табл. 3). Существующие методы очистки донных отложений применимы для большого перечня загрязняющих веществ, при этом не всегда тот или иной метод будет эффективен для удаления любых тяжелых металлов из них. Так, например, *термическая* очистка, основанная на термической экстракции и витрификации, применима для большинства органических загрязнителей. Однако среди тяжелых металлов только As, Cd и Hg восприимчивы к такому методу восстановления.

Промывка осадка является простым и полезным вариантом восстановления *ex situ*. Она заключается в подборе растворителя для переноса загрязняющих веществ из осадка в водный раствор. Как правило, в качестве растворителя применяют неорганические кислоты (соляная, серная, азотная), органические кислоты (щавелевая, лимонная, аскорбиновая), хелаторы и поверхностно-активные вещества, использование которых имеет высокую эффективность очистки [32]. Промывка не подходит для мелкодисперсных отложений из-за большей площади поверхности, доступной для адсорбции.

Таблица З.	Физические и химические методы ремедиации
Table 3.	Physical and chemical methods of remediation

Физические Physical	Физико- химические Physical-chemical	Химические Chemical
<ul> <li>Механические Mechanical</li> <li>Гидродинамические Hydrodynamic</li> <li>Аэродинамические Aerodynamic</li> <li>Термические Thermic</li> <li>Электрические Electric</li> <li>Магнитные Magnetic</li> <li>Электромагнитные Electromagnetic</li> </ul>	<ul> <li>Коагуляционные Coagulation</li> <li>Ионнообменые Ion-exchange</li> <li>Сорбционные Sorption</li> <li>Экстрагирование или выще- лачивание Extraction or leaching</li> </ul>	<ul> <li>Осаждение Precipitation</li> <li>Окисление- восстановление Oxidation-reduction</li> <li>Замещение Substitution</li> <li>Комплексообразо- вание Complexation</li> </ul>

Использование подхода *стабилизации* применяется *in situ* и *ex situ* при восстановлении донных отложений путем добавления неорганических (кремнекальциевые материалы, железосодержащие, фосфаты, соли алюминия и т. д.), органических (дерн, навоз) и комплексных реагентов. Этот метод активно используется в дноуглубительных работах. Так, эффект стабилизации Сd в морских и речных отложениях был успешно реализован в Корее и Китае, где для стабилизации донных осадков применялась красная глина, апатит, цеолит, бентонит, апатит, ферригидрит [32].

Наиболее широко распространённым вариантом ремедиации донных отложений при дноуглубительных работах является экскавация в рамках физической ремедиации и захоронение грунта на других участках акватории. Результаты оценки затрат [33] показывают, что использование дноуглубительных отложений в качестве строительных материалов для строительства порта является наиболее экономически эффективным вариантом (36 USD/м<sup>3</sup>). Вторым наименее затратным вариантом является утилизация в море и захоронение на полигоне ТБО (66 USD/м<sup>3</sup>). Использование электролиза как метода с очень ограниченным опытом применения по извлечению металлов, за счет привлечения дорогостоящих материалов и конфигурации электродов, химикатов и т. д., будет являться наиболее экономически эффективным вариантом, расходы которого могут варьироваться от 23,6 до 32,0 USD/м<sup>3</sup>. В России такой способ возможен в случае отсутствия превышений металлов в извлеченном грунте относительно участка захоронения.

Следует отметить наличие негативного эффекта при механическом перемещении больших объемов грунта. Он проявляется при взмучивании, образовании взвеси из мелких фракций извлеченного грунта при его складировании на целевом участке. В результате оказывается влияние на абиотическую (например, изменения рельефа дна) и биотическую компоненту (уничтожение части придонной биоты) дна [22].

Для борьбы с взмучиванием применяют специализированные покрытия, представляющие собой активную и пассивную изоляцию, с целью перекрытия загрязненных осадков на месте их залегания при переносе грунта в ходе производства дноуглубительных работ. Методы, связанные с использованием покрытий, объединяют понятием «remedial sediment capping», или «кэппинг». Как правило, к пассивному кэппингу относится использование песка, глины, щебня на геотекстиле, а к активному - использование материалов, вступающих в реакцию с тяжелыми металлами отложения, способствуя их деградации in situ. В табл. 4 представлены результаты использования активного материала по извлечению тяжелых металлов из донных отложений во всем мире.

Использование многослойной изоляции, состоящей из песчаных (чистый песок, гравий) и сорбирующих материалов (апатит, известь, цеолит), позволяет снизить растворимость, подвижность и скорость переноса тяжелых металлов, за счет физикохимической изоляции и стабилизации отложений [32]. Использование такого варианта кэппинга при низкой стоимости и экологичности процесса имеет ряд недостатков, таких как высокая трудоемкость и сложность поддержания однородности этой многослойной изоляции в условиях расчлененного рельефа русла реки и при сильном течении.

Кроме того, к недостаткам кэппинга можно отнести рост стоимости работ, связанный с необходимостью предварительной подготовки дна, а также нанесение вреда представителям бентосного сообщества при перекрытии осадков. Так, показано, что восстановление некоторых видов бентоса после их перекрытия строительными материалами происходит в течение нескольких лет [20].

Для одного элемента/For one element		Для нескольких элементов/For multiple elements			
Mecто/Location	Copбент/Sorbent	TM Metal	Mecto/Location	Copбент/Sorbent	TM Metal
Эстуарий р. Хёнсан, Южная Корея Hyeongsan River estuary, South Korea	Цеолит, активированный уголь, песок Zeolite, activated carbon, sand		Залив Балтийского моря, Швеция Gulf of the Baltic Sea, Sweden	Al, полонит (силикат кальция) и AC Al, polonite (calcium silicate) and AC	Cd, Zn
Устьевой пруд на территории бывшего хлорно-щелочного завода, Китай Estuary pond within a former chlor-alkali plant, China	Активированный уголь, бен- тонит, каолин, монтморил- лонит Activated carbon, bentonite, kaolin, montmorillonite	Нg	Озеро Кивиярви, Фин- ляндия Lake Kivijärvi, Finland	Гранулы активированного доменного шлака Activated blast furnace slag granules	Fe, Zn, Ni, Cr
р. Саут-Ривер, Вирджиния, США South River in Virginia, USA	Биоуголь из древесины твёр- дых пород Biochar from hardwood		Река Маочжоу, Китай Maozhou River, China	CaCO <sub>3</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub> , цеолит, каолин, FeCl <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub> , zeolite, kaolin, FeCl <sub>2</sub>	Cr, Ni, Cu
Новый район Пудун, Шанхай, Китай Pudong New Area, Shanghai, China	Апатит, смесь апатита и кальцита Apatite, mixture of apatite and calcite		Ручей Пухуитан, Шанхай, Китай Puhuitan Creek, Shanghai, China	Нитрат кальция и фосфат Calcium nitrate and phosphate	Zn, Pb, Cu
р. Вулонг, Китай Wulong River, China	Биоуголь и наноразмерное нульвалентное железо Biochar and nanoscale nulvalent iron	Cd	Загрязненное водохра- нилище, Китай Polluted reservoir, China	Природный цеолит (N-цеолит) Natural zeolite (N-zeolite)	Pb, Cd, Mn, Zn
р. Гуанданг, Яньтай, Китай Guangdang River, Yantai, China	Биоуголь и наноразмерное нульвалентное железо Biochar and nanoscale nulvalent iron			Активированный домен-	
Бывший горный карьер Лейк, Арканзас, США Former Lake Mountain Quarry, Arkansas, USA	Известняк, бентонит глина и гравий Limestone, bentonite, clay and gravel	Zn	Озеро Пюхяярви и озеро Кивиярви, Финляндия Lake Pyhäjärvi and Lake Kivijärvi, Finland	ный шлак, метакаолин геополимер, отшелушен- ный вермикулит Activated blast furnace slag, metakaolin geopolymer,	Al, Cu, Fe, Cr, Zn, Ni
Река Наньфэй, Хэфэй, Китай Nanfei River, Hefei, China	Биоуголь из рисовой шелухи Biochar from rice husks	Cu		exfoliated vermiculite	

Таблица 4.Примеры использования материалов для активного кэппинга in situTable 4.Examples of materials used for in situ active capping

#### Биологическая ремедиация донных отложений

Традиционно биоремедиация включает в себя фиторемедиацию и микробную ремедиацию. В настоящее время выделяют несколько механизмов *фиторемедиации* при извлечении тяжелых металлов растениями: фитоэкстракция, фитодеградация, фитоволатилизация, ризодеградация (фитостимулиция), фитостабилизация [34]. Для восстановления донных отложений обычно используют гидрофиты: *Hydrilla verticillata, Elodea Canadensis*, микроводоросли, мангровые растения (табл. 5).

Таблица 5. Опыт биоремедиации загрязненных тяжелыми металлами донных отложений

 Table 5.
 Experience of bioremediation of heavy metal contaminated bottom sediments

Mecтo/Location	Биосорбент/Biosorbent	TM/Metal
р. Калаус, Ставропольский край, Россия	Вермиремедиация	Mn, Cu, Pb,
Kalaus River, Stavropol Territory, Russia	Vermiremediation	Zn
р. Ходца, Московская область, Россия	Rяска малая (Lemna minor)	Cd, Pb, Zn,
Khodtsa river, Moscow region, Russia	Lemna minor	Cu
р. Ванъюй, провинция Цзянсу, Китай	Hudrille verticillete Eledes canadoncia	Cd
Wangyu River, Jiangsu Province, China	nyurina verticinate, Elouea canadensis	Cu
Прибрежная приливно-отливная зона Восточно-	Рамнолипидные биосурфактанты, полученные	
Китайского моря	из Pseudomonas aeruginosa	Pb, Hg
Coastal intertidal zone of the East China Sea	Rhamnolipid biosurfactants derived from Pseudomonas aeruginosa	
Побережье провинции Районг, Таиланд	Мангровое дерево	Mn, Pb, Cr,
Coast of Rayong province, Thailand	Mangrove plant	Cu, Zn
Бассейн Лерма-Чапала, Мексика Бактерии (в основном, включая Delftia и Pseudomonas)		7n Ac Ni
Lerma-Chapala Basin, Mexico	Bacteria (mainly including Delftia and Pseudomonas)	LII, AS, NI

Биоремедиация с помощью бактерий при очистке компонентов окружающей среды от тяжелых металлов обладает рядом преимуществ, в т. ч. связанных с высокой выживаемостью бактерий даже в экстремальных условиях, высокой скоростью размножения и способностью разлагать широкий спектр загрязняющих веществ при использовании следующих механизмов: биосорбции, биоаккумуляции, биоминерализации, биотрансформации и метилирования [35]. Исследованиями показана высокая эффективность использование бактерий (в основном, включая *Delftia* и *Pseudomonas*), а также цианобактерий для извлечения тяжелых металлов (Сг, Fe, Ni, As, Pb, Cu, Zn) из донных отложений [36].

Биосурфуканты используются как альтернативный вариант ремедиации загрязненных донных отложений. Эти поверхностно-активные биомолекулы, производимые микроорганизмами, имеют широчайшее использование в различных сферах деятельности от нефтяной промышленности до медицины. Биосурфуканты интересны для ремедиации загрязненных участков за счет уникальности физико-химических свойств, низкой токсичности, способности эффективно изменять поверхностное и межфазное натяжение, кислото- и температуроустойчивости, биоразлагаемости и экологичности. Сведения об успешном применении биосурфукантов приводятся на примере очистки морских отложений в прибрежной приливно-отливной зоне Восточно-Китайского моря [37, 38].

Вместе с этим следует отметить направление вермиремедиации – развивающуюся технологию, которая использует дождевых червей для восстановления органически и химически загрязненных почв, и донных отложений. Успешные результаты апробирования этого способа описаны на примере работ по очистке донных отложений от Mn, Cu, Pb, Zn в Ставропольском крае [39]. Также на территории России имеется успешный опыт применения ряски малой (*Lemna minor*) в реке Ходца (Московская область) в ходе работ по извлечению Cd, Pb, Zn, Cu из донных отложений.

К преимуществам использования биотехнологий в сравнении с физико-химическими методами при ремедиации донных осадков относятся их низкая трудоёмкость и стоимость, экологичность и относительная простота реализации. Так, суммарная стоимость работ по восстановлению загрязненной территории в 1 га составляет 5 млн р., из которых более половины расходов связаны с подготовкой и транспортировкой мелиоранта [40]. Однако зачастую их применение существенно ограничивается климатическими условиями и низкой продолжительностью вегетационного периода [41]. Так, на большей части территории России решающим фактором в ограничении использования биоремедиации *in situ* является малое количество дней с положительной температурой, что влечет за собой низкую эффективность восстановления загрязненных участков как донных отложений, так и почв [42].

#### Гибридная (комбинированная) ремедиация донных отложений

Использование комбинированных технологий ремедиации, совмещающих несколько методов, способствует повышению эффективности очистки и учету многообразия факторов формирования загрязненных осадков, таких как географическое положение, уровень pH, размер частиц, минеральный состав, тип отложений, формы нахождения тяжелых металлов, глубина, гидрохимия воды, климат, типы сопутствующих загрязнителей и т. д. [43].

Исследователи выделяют физико-химическую (электрокинетическую ремедиацию, химическое выщелачивание, ультразвуковое/микроволновое/ химическое извлечение тяжелых металлов), химико-биологическую (фитостабилизирующий препарат, фитоактиватор), комбинированную межорганизменную (фито-микроорганизменную, фитоживотная) и другие варианты ремедиации, объединяющие более трех методов [44].

Использование комбинированного способа ремедиации при загрязнении почв тяжелыми металлами нефтяного генезиса является наиболее эффективным подходом при сочетании биокомпостирования, фитоэкстрации (например, использование горчицы сизой или сарептской *Brassica juncea* в течение одного вегетационного сезона) и внесения в почву хелатоотрабазующих агентов [45].

Опыт совмещения методов химического выщелачивания осадков и их последующей стабилизации описан в [46] на примере осадков р. Цзехэ (Китай). На основе полученных результатов по восстановлению осадков в реке Цзехэ был разработан комбинированный метод очистки, включающий комплект ступенчатого автоматического оборудования для очистки воды, просеивания, стабилизации и промывки осадков. Отличительной особенностью метода является также дифференцированный подход к восстановлению различных гранулометрических фракций отложений, варьирующих от <0,075 до 4,75 мм. В результате более 90 % загрязненных осадков (из общего объема 9,3×10<sup>4</sup> м<sup>3</sup>) были повторно использованы в многоэтапной рекультивации, что является наиболее эффективным по сравнению с традиционной технологией очистки, связанной с конечным захоронением осадков без возможности вторичного использования.

#### Вторичное использование донных отложений

Вторичное использование очищенных донных отложений соответствует требованиям экономики замкнутого цикла и является частью нового технологического подхода многоразового использования. Сокращение объемов утилизации загрязненных донных отложений на полигонах ТКО должно быть проведено за счет увеличения пилотных проектов по опробованию технологий ремедиации загрязненных донных отложений, как это успешно реализуется в Северной Европе. Так, в период 2001–2002 гг. в Тромсё, Тронхейме, Сандефьорде, Кристиансанде и Хортене (Норвегия) были осуществлены пять пилотных проектов для получения новых знаний, изучения способов очистки загрязненных отложений, как лучше организовать и провести очистку отложений, и приобретения практического опыта, на которые было потрачено около 100 млн норвежских крон (или 9,6 млн долларов) [47].

По данным исследований, загрязненные донные отложения успешно используются при производстве строительных материалов в изготовлении керамзита, цементирующих материалов, брусчатки, перегородочных блоков, бетонных смесей, пенобетона и т. д., обеспечивая надежный способ утилизации отложений [19]. В Китае в производстве строительных материалов используют и осадок сточных вод как основу для изготовления кирпича, керамзита и бетона, что является эффективным способом утилизации осадка [48].

Также одним из возможных вариантов утилизации осадков с высоким содержанием Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, сформированных в результате сброса недостаточно очищенных сточных вод горнодобывающих и перерабатывающих предприятий, оказалось использование контейнеров для создания многосекционных отстойников с целью повышения эффективности очистки сточных вод хвостохранилища, а также контейнеров для наращивания дамбы хвостохранилища [49].

#### Заключение

Интенсивная хозяйственная деятельность человека, связанная с нарушением залегания донных осадков водоёмов и водотоков, приводит к необходимости оценки степени их загрязнения и учета возможных экологических последствий при реализации строительных проектов и проведении дноуглубительных работ. При этом в системе экологического нормирования РФ присутствуют определённые пробелы, прежде всего, связанные с подходами к оценке загрязнения осадков тяжелыми металлами. Решением проблемы достоверной оценки состояния донных осадков, формирующихся в разнообразных природных и техногенных условиях, по нашему мнению, может являться законодательное закрепление фонового принципа оценки концентраций тяжелых металлов.

Существующие подходы к ремедиации донных осадков, загрязненных тяжелыми металлами, обеспечивают достаточно широкий выбор технических методов и средств. В перечне возможных методов восстановления осадков выделяются физические, химические и биологические. Ведущими преимуществами физических методов очистки является их низкая стоимость и простота исполнения, химических – высокая эффективность, биологических – низкая степень воздействия на другие компоненты среды при их применении. Применение перечисленных методов возможно как в условиях естественного залегания отложений в водоёме, так и с извлечением осадков. В обоих случаях существуют преимущества и ограничения, связанные с достигаемой степенью очистки, сохранением естественных гидрологических условий и рисками вторичного загрязнения. В связи с этим выбор технологий и методов ремедиации осадков в каждом случае является уникальным и зависит от комплекса условий, включающего в себя геологическое строение, гидрологические особенности, специфику техногенной нагрузки и возможности финансирования проекта.

Учитывая преимущества и недостатки каждого отдельного метода восстановления, перспективным решением при планировании ремедиации донных осадков является комплексирование методов для достижения максимального эффекта очистки при снижении экономических издержек. Так, в климатических условиях большей части территории Российской Федерации применение методов биоремедиации существенно ограничено коротким теплым периодом, однако такие методы могут являться важным дополнением к физическим и химическим способам очистки осадков.

Перспективным направлением обращения с загрязненными осадками, особенно при извлечении и очистке *ex situ*, а также при условии отсутствия возможности их эффективного восстановления, является поиск способов переработки загрязненных осадков в товарную продукцию. Цементирование осадков, создание из них вяжущих веществ и конструкционных материалов способствует эффективной иммобилизации тяжелых металлов и охране биотических компонентов среды от токсического воздействия, а также может обеспечить частичное возмещение средств, затрачиваемых на природоохранные мероприятия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Состав и свойства донных отложений р. Мойки и Обводного канала (Санкт-Петербург) / А.Ю. Опекунов, С.Ф. Мануйлов, В.А. Шахвердов, А.В Чураков., Н.А. Куринный // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 7. Геология. География. – 2012. – № 2. – С. 65–80.

- 2. Химический состав и токсичность донных отложений малых водотоков Санкт-Петербурга / А.Ю. Опекунов, Е.С. Митрофанова, В.В. Спасский, М.Г. Опекунова, Н.А. Шейнерман, А.В. Чернышова // Водные ресурсы. 2020. Т. 47. № 2. С. 196–207. DOI: 10.31857/S032105962002011Х.
- Ciszewski D., Grygar M.A Review of flood-related storage and remobilization of heavy metal pollutants in river systems // Water, Air, & Soil Pollution. – 2016. – Vol. 227. – P. 239. DOI: 10.1007/s11270-016-2934-8.
- Middelkoop H. Heavy-metal pollution of the river Rhine and Meuse floodplains in the Netherlands // Netherlands Journal of Geosciences. – 2000. – Vol. 79 (4). – P. 411–428.
- Trends in heavy metals, polychlorinated biphenyls and toxicity from sediment cores of the inner River Thames estuary, London, UK / C.H. Vane, G.H. Turner, S.R. Chenery, M. Richardson, M.C. Cave, R. Terrington, C.J.B. Gowing, V. Moss-Hayes // Environmental Science: Processes & Impacts. – 2020. – Vol. 22. – P. 364–380. DOI: 10.1039/C9EM00430K.
- Hewage S.A., Batagoda J.H., Meegoda J.N. Remediation of contaminated sediments containing both organic and inorganic chemicals using ultrasound and ozone nanobubbles // Environmental pollution. – 2021. – Vol. 274. – P. 116538. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.116538.
- Jawed Z., Krantzberg G. A comparative analysis of practitioners' experience in sediment remediation projects to highlight best practices // Water Quality Research Journal. – 2019. – Vol. 54. – P. 10–33. DOI: 10.2166/wqrj.2018.020.
- Попов А.Н., Штыков В.И. К вопросу о ликвидации водохранилищ и последующей рекультивации их ложа и береговой полосы. Сообщение 1. К вопросу о ликвидации водохранилищ и возможных экологических последствиях при реализации мероприятия // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2012. – № 5. – С. 31–41.
- 9. Максимович Н.Г., Пьянков С.В. Малые водохранилища: экология и безопасность: монография. Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т, 2012. 256 с.
- 10. Kondolf G.M. et al. Sustainable sediment management in reservoirs and regulated rivers: Experiences from five continents // Earth's Future 2014. Vol. 2. P. 256–280. DOI: 10.1002/2013EF000184.
- Controlled reservoir drawdown challenges for sediment management and integrative monitoring: an Austrian case study part A: Reach scale / C. Hauer, M. Haimann, P. Holzapfel, P. Flödl, B. Wagner, M. Hubmann, B. Hofer, H. Habersack, M. Schletterer // Water. – 2020. – Vol. 12. – P. 1058. DOI: 10.3390/w12041058
- 12. Просеков А.Ю. Влияние затопления территорий при строительстве водохранилищ на сохранность их биологических ресурсов // Экосистемы. 2021. № 28. С. 5–15.
- Гидродинамические процессы и их роль в формировании донных осадков водохранилищ Волжско-Камского каскада / В.В. Законнов, А.В. Законнова, А.И. Цветков, Н.Г. Шерышева // Труды Института биологии внутренних вод РАН. 2018. № 81 (84). С. 35–46. DOI: 10.24411/0320-3557-2018-10004.
- Environmental aspects of potash mining: a case study of the Verkhnekamskoe potash deposit / E. Ushakova, A. Perevoshchikova, E. Menshikova, E. Khayrulina, R. Perevoshchikov, P. Belkin // Mining. 2023. Vol. 3. P. 176–204. DOI: 10.3390/mining3020011.
- 15. Особенности изменений экологических функций абиотических сфер земли в районах гидроэнергетических комплексов / В.Т. Трофимов, М.А. Харькина, Т.А. Барабошкина, А.Д. Жигалин // Бюллютень Московского общества испытателей природы. Отдел геологический. – 2017. – Т. 92. – № 1. – С. 57–70.
- 16. Ворончихина Е.А., Блинов С.М., Меньшикова Е.А. Технофильные металлы в естественных и урбанизированных экосистемах Пермского края // Экология урбанизированных территорий. 2013. № 1. С. 103–108.
- 17. Геоэкологическое обоснование рациональной организации территории в границах осушаемого участка Нижнезырянского водохранилища / Н.Г. Максимович, Е.А. Ворончихина, И.Ю. Дылдин, В.И. Каменщикова, А.В. Сунцов // Географический вестник. – 2008. – № 2 (8). – С. 230–238.
- 18. Ворончихина Е.А. Рекультивация нарушенных ландшафтов: теория, технологии, региональные аспекты: монография. Пермь, 2010. 163 с.
- 19. Sustainable ex-situ remediation of contaminated sediment: a review / Y. Zhang, C. Labianca, L. Chen et al. // Environmental Pollution. 2021. Vol. 287. P. 117333. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.117333.
- 20. Rämö R.A. Sediment remediation using activated carbon: amending knowledge gaps. Stockholm: Stockholm University, Department of Ecology, Environment and Plant Sciences, 2022. 57 p.
- Status of contaminated marine sediments in four Nordic countries: assessments, regulations, and remediation approaches / A.P. Lehoux, K. Petersen, M.T. Leppänen, I. Snowball, M. Olsen // Journal of Soils and Sediments. – 2020. – Vol. 20. – P. 2619–2629. DOI: 10.1007/s11368-020-02594-3.
- 22. Царькова Н.С. Геоэкологический мониторинг дноуглубительных работ в морском торговом порту Усть-Луга: автореф. дис. ... канд. географ. наук. СПб., 2016. 22 с.
- 23. Ситнов А.Н., Воронина Ю.Е. Оценка динамики свободной поверхности и глубин в нижнем бьефе Нижегородского гидроузла при возведении третьей нитки шлюзов или их третьей ступени // Научные проблемы водного транспорта. 2019. № 61. С. 28–38.
- 24. Официальный сайт ФГУП «Росморпорт». URL: http://www.rospromport.ru (дата обращения 20.12.2023).
- 25. Агаханянц П.Ф., Агранова Ю.С. Оценка состояния донных отложений в целях принятия решения о природоохранном дноуглублении в Российской Федерации // Здоровье основа человеческого потенциала: проблемы и пути их решения. 2018. Т. 13. № 2. С. 744–753.
- 26. Копцик Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. № 7. С. 851–868. DOI: 10.7868/S0032180X14070077.
- Human health risk assessment in restoring safe and productive use of abandoned contaminated sites / E. Wcisło, J. Bronder, A. Bubak, E. Rodríguez-Valdés, J.L.R. Gallego // Environment international. – 2016. – Vol. 94. – P. 436–448. DOI: 10.1016/j.envint.2016.05.028.
- 28. Янин Е.П. Особенности и экономические аспекты организации работ по ремедиации загрязненных территорий в зарубежных странах // Экономика природопользования. 2012. № 3. С. 140–148.

- 29. Xu Q., Wu B. Recent progress on ex situ remediation technology and resource utilization for heavy metal contaminated sediment // Toxics. 2023. Vol. 11. P. 207. DOI: 10.3390/ ijerph192416767.
- Lasheen M.R., Ammar N.S. Ex situ remediation technology for heavy metals in contaminated sediment // Desalination and Water Treatment. - 2016. - Vol. 57. - P. 827-834. DOI: 10.1080/19443994.2014.979444.
- Metal removal and associated binding fraction transformation in contaminated river sediment washed by different types of agents / H. Wang, T. Liu, S. Feng, W. Zhang // PLoS One. - 2017. - Vol. 12. - P. e0174571. DOI: 10.1371/journal.pone.0174571.
- 32. Review of remediation technologies for sediments contaminated by heavy metals / W.H. Peng, X.M. Li, S.T. Xiao, W.H. Fan // Journal of Soils and Sediments. 2018. Vol. 18. P. 1701–1719. DOI: 10.1007/s11368-018-1921-7.
- 33. Integrated cost and environmental impact assessment of management options for dredged sediment / N. Svensson, A. Norén, O. Modin, K. Karlfeldt Fedje, S. Rauch, A.M. Strömvall, Y. Andersson-Sköld // Waste management. – 2022. – Vol. 138. – P. 30–40. DOI: 10.1016/j.wasman.2021.11.031.
- 34. Лапушкин М.Ю., Лукьянова Н.Н., Васильева Г.К. Фиторемедиация как метод рекультивации земель, загрязненных хлорорганическими соединениями // Мелиорация и водное хозяйство. 2021. № 4. С. 35–41.
- 35. Биологические методы очистки окружающей среды от тяжелых металлов / М.Г. Искужина, Е.В. Кузина, С.Р. Мухаматдьярова, Т.Ю. Коршунова // Экобиотех. 2023. Т. 6. № 2. С. 120–138.
- 36. Xu Q., Wu B., Chai X. In situ remediation technology for heavy metal contaminated sediment: a review // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2022. Vol. 19. P. 16767. DOI: 10.3390/ ijerph192416767.
- 37. Рудакова М.А., Галицкая П.Ю., Селивановская С.Ю. Биосурфактанты: современные тренды применения // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. 2021. Т. 163. № 2. С. 177–208. DOI: 10.26907/2542-064X.2021.2.177-208.
- Removal of Pb and Hg from marine intertidal sediment by using rhamnolipid biosurfactant produced by a Pseudomonas aeruginosa strain / Q. Chen, Y. Li, M. Liu, B. Zhu, J. Mu, Z. Chen // Environmental Technology & Innovation – 2021. – Vol. 22. – P. 101456. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101456.
- 39. Биоремедиация донных отложений рек как способ повышения плодородия почв / А.А. Коровин, Т.Г. Зеленская, Е.Е. Степаненко, С.В. Окрут, Н.Ю. Хасай // Вестник Воронежского государственного аграрного университета. 2022. Т. 15 № 2 (73). С. 71–78. DOI: 10.53914/issn2071- 2243 2022 2 71–78.
- 40. Слуковская М.В., Кременецкая И.П., Иванова Л.А. Применение технологии ремедиации с использованием отходов промышленности в арктических условиях // Современные проблемы четвертичной геологии и географии Северо-запада европейской части России и сопредельных стран: Материалы научной сессии (с участием иностранных специалистов), посвященной 100-летию со дня рождения Галины Сергеевны Бискэ / под. ред. Т.С. Шелеховой. – Петрозаводск, 9–10 марта 2017. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2017. – С. 105–109.
- Sayqal A., Ahmed O.B. Advances in heavy metal bioremediation: an overview // Applied bionics and biomechanics. 2021. P. 1609149. DOI: 10.1155/2021/1609149.
- 42. Янкевич М.И., Хадеева В.В., Мурыгина В.П. Биоремедиация почв: вчера, сегодня, завтра // Биосфера. 2015. Т. 7. № 2. С. 199–208.
- Integrated remediation processes toward heavy metal removal/recovery from various environments-a review / A. Selvi, A. Rajasekar, J. Theerthagiri, A. Ananthaselvam, K. Sathishkumar, J. Madhavan, K.S.M. Rahman // Frontiers in Environmental Science. – 2019. – Vol. 7. – P. 66. DOI: 10.3389/fenvs.2019.00066.
- 44. Research on progress in combined remediation technologies of heavy metal polluted sediment / M. Zhang, X. Wang, L. Yang, Y. Chu // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2019. Vol. 16. P. 5098. DOI: 10.3390/ijerph16245098.
- 45. Башкин В.Н., Галиулин Р.В., Галиулина Р.А. Ремедиация почв, загрязненных тяжелыми металлами нефтяного генезиса // Трубопроводный транспорт: теория и практика. 2011. № 6 (28). С. 46–49.
- 46. Multistage remediation of heavy metal contaminated river sediments in a mining region based on particle size / T. Ma, Y. Sheng, Y. Meng, J. Sun // Chemosphere. - 2019. - Vol. 225. - P. 83-92. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.018.
- Contaminated sediments: review of solutions for protecting aquatic environments / M. Olsen, K. Petersen, A.P. Lehoux, M. Leppänen, M. Schaanning, I. Snowball, S. Øxnevad, E. Lund // TemaNord. – 2019. – 514 p. DOI: 10.6027/TN2019-514.
- 48. Ушакова Е.С., Белкин П.А., Дробинина Е.В. Особенности осадкообразования и экологический статус промышленного канала сточных вод // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 6. – С. 75–91. DOI: 10.18799/24131830/2023/6/3994.
- 49. Петрова В.А., Пашкевич М.А. Утилизация обезвоженных техногенных донных отложений водных объектов горнопромышленных регионов // Записки Горного института. 2013. Т. 206. С. 160–162.

#### Информация об авторах

**Евгения Сергеевна Ушакова**, младший научный сотрудник Естественнонаучного института Пермского государственного национального исследовательского университета, Россия, 614068, г. Пермь, ул. Генкеля, 4. ushakova.evgeniya@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-2016-7356

**Павел Андреевич Белкин**, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Естественнонаучного института Пермского государственного национального исследовательского университета, Россия, 614068, г. Пермь, ул. Генкеля, 4. pashabelkin@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-8884-6024

Поступила в редакцию: 27.12.2023 Поступила после рецензирования: 12.01.2024 Принята к публикации: 27.09.2024

#### REFERENCES

- 1. Opekunov A.Y., Manuilov S.F., Shakhverdov V.A., Churakov A.V., Kurinniy N.A. Composition and properties of bottom sediments of the Moika river and bypass canal (St. Petersburg). *Bulletin of St. Petersburg University. Series* 7. *Geology. Geography*, 2012, no. 2, pp. 65–80. (In Russ.)
- Opekunov A.Y., Spasskii V.V., Opekunova M.G., Sheinerman N.A., Chernyshova A.V., Mitrofanova E.S. Chemistry and toxicity of bottom sediments in small watercourses of St. Petersburg. *Water Resources*, 2020, vol. 47, no 2, pp. 282–293. (In Russ.) DOI: 10.31857/S032105962002011X.
- 3. Ciszewski D., Grygar M.A. Review of flood-related storage and remobilization of heavy metal pollutants in river systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016, vol. 227, pp. 239. DOI: 10.1007/s11270-016-2934-8.
- 4. Middelkoop H. Heavy-metal pollution of the river Rhine and Meuse floodplains in the Netherlands. *Netherlands Journal of Geosciences*, 2000, vol. 79, no. 4, pp. 411–428.
- Vane C.H., Turner G.H., Chenery S.R, Richardson M., Cave M.C., Terrington R., Gowing C.J.B., Moss-Hayes V. Trends in heavy metals, polychlorinated biphenyls and toxicity from sediment cores of the inner River Thames estuary, London, UK. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2020, vol. 22, pp. 364–380. DOI: 10.1039/C9EM00430K.
- 6. Hewage S.A., Batagoda J.H., Meegoda J.N. Remediation of contaminated sediments containing both organic and inorganic chemicals using ultrasound and ozone nanobubbles. *Environmental pollution*, 2021, vol. 274, pp. 116538. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.116538.
- 7. Jawed Z., Krantzberg G. A comparative analysis of practitioners' experience in sediment remediation projects to highlight best practices. *Water Quality Research Journal*, 2019, vol. 54, no. 1, pp. 10–33. DOI: 10.2166/wqrj.2018.020.
- 8. Popov A.N., Shtykov V.I. To the question of reservoirs liquidation and subsequent reclamation of their bed and coastal strip. Message 1. To the question of water reservoirs liquidation and possible ecological consequences at realization of the measure. *Water economy of Russia: problems, technologies, management,* 2012, no. 5, pp. 31–41. (In Russ.)
- 9. Maksimovich N.G., Pyankov S.V. Small reservoirs: ecology and safety: a monograph. Perm, Perm State National Research University Publ., 2012. 256 p. (In Russ.)
- 10. Kondolf G.M. Sustainable sediment management in reservoirs and regulated rivers: Experiences from five continents. *Earth's Future*, 2014, vol. 2, pp. 256–280. DOI: 10.1002/2013EF000184.
- Hauer C., Haimann M., Holzapfel P., Flödl P., Wagner B., Hubmann M., Hofer B., Habersack H., Schletterer M. Controlled reservoir drawdown – challenges for sediment management and integrative monitoring: an Austrian case study – part A: Reach scale. *Water*, 2020, vol. 12, pp. 1058. DOI: 10.3390/w12041058.
- 12. Prosekov A.Yu. Influence of flooding of territories during the construction of reservoirs on the conservation of their biological resources. *Ecosystems*, 2021, no. 28, pp. 5–15. (In Russ.)
- Zakonnov V.V., Zakonnova A.V., Tsvetkov A.I., Sherysheva N.G. Hydrodynamic processes and their role in the formation of bottom sediments of reservoirs of the Volga-Kama cascade. *Proceedings of the Institute of Inland Waters Biology RAS*, 2018, no. 81 (84), pp. 35–46. (In Russ.) DOI: 10.24411/0320-3557-2018-10004.
- 14. Ushakova E., Perevoshchikova A., Menshikova, E., Khayrulina E., Perevoshchikov R., Belkin P. Environmental aspects of potash mining: a case study of the Verkhnekamskoe potash deposit. *Mining*, 2023, vol. 3, pp. 176–204. DOI: 10.3390/mining3020011.
- 15. Trofimov V.T., Kharkina M.A., Baraboshkina T.A., Zhigalin A.D. Features of changes in the ecological functions of abiotic spheres of the earth in the areas of hydropower complexes. *Bulletin of the Moscow Society of Nature Researchers. Department of geology*, 2017, vol. 92, no. 1, pp. 57–70. (In Russ.)
- 16. Voronchikhina E.A., Blinov S.M., Menshikova E.A. Technophilic metals in natural and urbanized ecosystems of Perm Krai. *Ecology of urbanized areas*, 2013, no. 1, pp. 103–108. (In Russ.)
- 17. Maksimovich N.G., Voronchikhina E.A., Dyldin I.Yu., Kamenshchikova V.I., Suntsov A.V. Geo-ecological substantiation of the rational organization of the territory within the boundaries of the drained area of the Nizhnezyryansk water reservoir. *Geographical bulletin*, 2008, no. 2 (8), pp. 230–238. (In Russ.)
- 18. Voronchikhina E.A. *Recultivation of disturbed landscapes: theory, technologies, regional aspects:* monograph. Perm, 2010. 163 p. (In Russ.)
- 19. Zhang Y., Labianca C., Chen L., et al. Sustainable ex-situ remediation of contaminated sediment: a review. *Environmental Pollution*, 2021, vol. 287, pp. 117333. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.117333.
- 20. Rämö R.A. *Sediment remediation using activated carbon: amending knowledge gaps.* Stockholm, Department of Ecology, Environment and Plant Sciences, Stockholm University, 2022. 57 p.
- Lehoux A.P., Petersen K., Leppänen M.T., Snowball I., Olsen M. Status of contaminated marine sediments in four Nordic countries: assessments, regulations, and remediation approaches. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, vol. 20, pp. 2619–2629. DOI: 10.1007/s11368-020-02594-3.
- 22. Tsarkova N.S. *Geoecological monitoring of dredging operations in the commercial seaport of Ust-Luga*. Cand. Diss. Abstract. St. Petersburg, 2016. 22 p. (In Russ.)
- 23. Sitnov A.N., Voronina Yu.E. Estimation of free surface and depths dynamics in downstream of Nizhny Novgorod hydropower complex when constructing the third line of locks or their third stage. *Scientific problems of water transport*, 2019, no. 61, pp. 28–38. (In Russ.)
- 24. Official website of FSUE Rosmorport. (In Russ.) Available at: http://www.rospromport.ru (accessed 20 December 2023).
- 25. Agakhanyants P.F., Agranova Y.S. Assessment of the state of bottom sediments in order to make a decision on environmental dredging in the Russian Federation. *Health is the basis of human potential: problems and ways of their solution*, 2018, vol. 13, no. 2, pp. 744–753. (In Russ.)
- 26. Koptsik G.N. Modern approaches to remediation of soils contaminated with heavy metals (literature review). *Soil Science*, 2014, no. 7, pp. 851–868. (In Russ.) DOI: 10.7868/S0032180X14070077.
- Wcisło E., Bronder J., Bubak A., Rodríguez-Valdés E., Gallego J.L.R. Human health risk assessment in restoring safe and productive use of abandoned contaminated sites. *Environment international*, 2016, vol. 94, pp. 436–448. DOI: 10.1016/j.envint.2016.05.028.

- 28. Yanin E.P. Peculiarities and economic aspects of organization of works on remediation of contaminated territories in foreign countries. *Economics of Nature Management*, 2012, no. 3, pp. 140–148. (In Russ.)
- 29. Xu Q., Wu B. Recent progress on ex situ remediation technology and resource utilization for heavy metal contaminated sediment. *Toxics*, 2023, vol. 11, pp. 207. DOI: 10.3390/toxics11030207.
- Lasheen, M.R., Ammar N.S. Ex situ remediation technology for heavy metals in contaminated sediment. *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol. 57, pp. 827–834. DOI: 10.1080/19443994.2014.979444.
- 31. Wang H., Liu T, Feng S. Zhang W. Metal removal and associated binding fraction transformation in contaminated river sediment washed by different types of agents. *PLoS One*, 2017, vol. 12, pp. e0174571. DOI:10.1371/journal.pone.0174571.
- 32. Peng W.H., Li X.M., Xiao S.T., Fan W.H. Review of remediation technologies for sediments contaminated by heavy metals. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, vol. 18, pp. 1701–1719. DOI: 10.1007/s11368-018-1921-7.
- 33. Svensson N., Norén A., Modin O., Karlfeldt Fedje K., Rauch S., Strömvall A.M., Andersson-Sköld Y. Integrated cost and environmental impact assessment of management options for dredged sediment. *Waste management*, 2022, vol. 138, pp. 30–40. DOI: 10.1016/j.wasman.2021.11.031.
- 34. Lapushkin M.Y., Lukyanova N.N., Vasilieva G.K. Phytoremediation as a method of reclamation of lands contaminated with organochlorine compounds. *Land Reclamation and Water Management*, 2021, no. 4, pp. 35–41. (In Russ.)
- 35. Iskuzhina M.G., Kuzina E.V., Mukhamatdyarova S.R., Korshunova T.Y. Biological methods of environmental treatment of heavy metals. *Ecobiotech*, 2023, vol. 6, no. 2, pp. 120–138. (In Russ.)
- Xu Q., Wu B., Chai X. In situ remediation technology for heavy metal contaminated sediment: a review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, vol. 19, pp. 16767. DOI: 10.3390/ ijerph192416767.
- Rudakova M.A., Galitskaya P.Yu., Selivanovskaya S.Yu. Biosurfactants: current application trends. Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki, 2021, vol. 163, no. 2, pp. 177–208. (In Russ.) DOI: 10.26907/2542-064X.2021.2.177-208.
- Chen Q., Li Y., Liu M., Zhu B., Mu J., Chen Z. Removal of Pb and Hg from marine intertidal sediment by using rhamnolipid biosurfactant produced by a Pseudomonas aeruginosa strain. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, vol. 22, pp. 101456. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101456.
- Korovin A.A., Zelenskaya T.G., Stepanenko E.E., Okrut S.V., Hasay N.Y. Bioremediation of river bottom sediments as a way to improve soil fertility. *Bulletin of Voronezh State Agrarian University*, 2022, vol. 15, no. 2 (73), pp. 71–78. (In Russ.) DOI: 10.53914/issn2071-2243\_2022\_2\_71-78.
- 40. Slukovskaya M.V., Kremenetskaya I.P., Ivanova L.A. Application of remediation technology using industrial waste in Arctic conditions. *Modern problems of Quaternary geology and geography of the North-West European part of Russia and neighboring countries. Proc. of the scientific session (with the participation of foreign experts) dedicated to the 100th anniversary of the birth of Galina S. Biske.* Petrozavodsk, March 9–10, 2017. Petrozavodsk, Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences Publ., 2017. pp. 105–109. (In Russ.)
- 41. Sayqal A., Ahmed O.B. Advances in heavy metal bioremediation: an overview. *Applied bionics and biomechanics*, 2021, pp. 1609149. DOI: 10.1155/2021/1609149.
- 42. Yankevich M.I., Khadeeva V.V., Murygina V.P. Bioremediation of soils: yesterday, today, tomorrow. *Biosphere*, 2015, vol. 7, no. 2, pp. 199–208. (In Russ.)
- Selvi A., Rajasekar A., Theerthagiri J., Ananthaselvam A., Sathishkumar K., Madhavan J., Rahman K.S.M. Integrated remediation processes toward heavy metal removal/recovery from various environments-a review. *Frontiers in Environmental Science*, 2019, vol. 7, pp. 66. DOI: 10.3389/fenvs.2019.00066.
- 44. Zhang M., Wang X., Yang L., Chu Y. Research on progress in combined remediation technologies of heavy metal polluted sediment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, vol. 16, pp. 5098. DOI: 10.3390/ijerph16245098.
- 45. Bashkin V.N., Galiulin R.V., Galiulina R.A. Remediation of soils contaminated with heavy metals of oil genesis. *Truboprovodnyi transport: theory and practice*, 2011, no. 6, pp. 46–49. (In Russ.)
- 46. Ma T., Sheng Y., Meng Y., Sun J. Multistage remediation of heavy metal contaminated river sediments in a mining region based on particle size. *Chemosphere*, 2019, vol. 225, pp. 83–92. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.01.
- 47. Olsen M., Petersen K., Lehoux A.P., Leppänen M., Schaanning M., Snowball I., Øxnevad S., Lund E. Contaminated sediments: review of solutions for protecting aquatic environments. *TemaNord*, 2019, 514 p. DOI: 10.6027/TN2019-514.
- Ushakova E.S., Belkin P.A., Drobinina E.V. Sewage sludge formation characteristics and environmental status of the industrial wastewater channel. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no 6, pp. 75–91. DOI: 10.18799/24131830/2023/6/3994. (In Russ.)
- 49. Petrova V.A., Pashkevich M.A. Utilization of dehydrated technogenic bottom sediments of water bodies of mining-industrial regions. *Notes of the Mining Institute*, 2013, vol. 206, pp. 160–162. (In Russ.)

#### Information about the authors

**Evgeniya S. Ushakova**, Junior Researcher, Perm State University, 4, Genkel street, Perm, 614068, Russian Federation. ushakova.evgeniya@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-2016-7356

**Pavel A. Belkin**, Cand. Sc., Researcher, Perm State University, 4, Genkel street, Perm, 614068, Russian Federation. pashabelkin@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-8884-6024

Received: 27.12.2023 Revised: 12.01.2024 Accepted: 27.09.2024 УДК 551.510.43:622'17 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4496 Шифр специальности ВАК: 1.6.21

# Загрязнение атмосферного воздуха отходами разработки Ермаковского флюорит-бериллиевого месторождения

### А.М. Плюснин<sup>™</sup>, Е.Р. Гарипова, А.В. Украинцев, М.К. Чернявский, Д.И. Жамбалова

Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, Россия, г. Улан-Удэ

<sup>™</sup>plyusnin@ginst.ru

Аннотация. Актуальность исследования обусловлена негативным влиянием отходов горнодобывающих предприятий на экологическое состояние окружающих территорий. Цель работы заключается в определении миграционной способности токсичных химических элементов от мест хранения отходов разработки Ермаковского бериллиевого месторождения в воздушной среде. Объектом исследования является Ермаковское флюорит-бертрандитфенакитовое месторождение и окружающая территория. Методы: Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, лазерная дифракция, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Результаты *и выводы.* Приведены результаты экспериментального исследования загрязнения приземной атмосферы отходами добычи Ермаковского флюорит-бертрандит-фенакитового месторождения с использованием установки для сбора аэрозолей над поверхностью песков. Установлено, что из толщи песков к поверхности вместе с парами воды перемещаются токсичные компоненты, образующиеся при разложении остаточной сульфидной минерализации, и продукты взаимодействия кислых вод с породами. В составе сконденсированной над песками влаги установлены высокие содержания алюминия, железа, марганца, цинка, фосфора. Эти элементы формируют ореол загрязнения атмосферы над отходами добычи и далее воздушными потоками рассеиваются на окружающей территории. В зимний период за счет ветряного рассеивания аэрозолей на обширной территории загрязняется снежный покров. Среди токсичных элементов обнаружены: бериллий, свинец, кадмий, молибден, относящиеся ко второму классу опасности. В твердом остатке снегового покрова установлена тонкая фракция пыли, размер которой менее 10 мкм, что составляет 10 % от общей массы взвешенных веществ. Ореол загрязнения снега токсичными химическими элементами и пылью удаляется от нарушенных земель на несколько километров.

Ключевые слова: конденсат, снежный покров, отходы добычи полезных ископаемых, микроэлементы, лантаноиды

**Благодарности:** Работа выполнена по проекту АААА-А21-121011890033-1. Геоэкологические риски и экстремальные природные явления Сибири и Дальнего Востока, аналитические исследования – по проекту РНФ-Бурятия 24-27-20077.

Для цитирования: Загрязнение атмосферного воздуха отходами разработки Ермаковского флюорит-бериллиевого месторождения / А.М. Плюснин, Е.Р. Гарипова, А.В. Украинцев, М.К. Чернявский, Д.И. Жамбалова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 69–86. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4496

UDC 551.510.43:622'17 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4496

# Atmospheric air pollution from the Ermakovskoe fluorite-beryllium deposit development waste

## A.M. Plyusnin<sup>™</sup>, E.R. Garipova, A.V. Ukraintsev, M.K. Chernyavskii, D.I. Zhambalova

Dobretsov Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation

<sup>™</sup>plyusnin@ginst.ru

**Abstract**. *Relevance*. Negative impact of waste from mining enterprises on the ecological state of the surrounding areas. *Aim*. To determine the migration ability of toxic chemical elements from waste storage sites of the Ermakovskoe beryllium deposit in the air. *Object*. Ermakovskoe fluorite-bertrandite-phenacite deposit and the surrounding area. *Methods*. Inductively coupled plasma mass spectrometry, laser diffraction, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Results and conclusions*. The paper introduces the experimental studies of surface was used atmospheric pollution by mining waste from the Ermakovskoe fluorite-bertrandite-phenakite deposit. An installation for collecting aerosols above the sand surface has used. It was established that toxic components formed during the decomposition of residual sulfide mineralization and products of the interaction of acidic waters with rocks move from the sand thickness to the surface along with water vapor. The moisture condensed over the sand contains high contents of aluminum, iron, manganese, zinc, and phosphorus. These elements form a halo of air pollution over mining waste and are then dispersed by air currents into the surrounding area. In winter, due to wind dispersion of aerosols, the snow cover becomes contaminated over a vast area. Among the toxic elements found were beryllium, lead, cadmium, and molybdenum, which belong to the second hazard class. The solid residue of the snow cover contains a fine fraction of dust, the size of which is less than 10 microns. The halo of snow contamination with toxic chemical elements and dust extends several kilometers away from the disturbed lands.

Keywords: condensate, snow cover, mining waste, trace elements, lanthanides

**Acknowledgements:** The work was carried out under the project AAAA-A21-121011890033-1 Geoecological risks and extreme natural phenomena of Siberia and the Far East; analytical research – under the project RSF-Buryatia 24-27-20077.

**For citation:** Plyusnin A.M., Garipova E.R., Ukraintsev A.V., Chernyavskii M.K., Zhambalova D.I. Atmospheric air pollution from the Ermakovskoe fluorite-beryllium deposit development waste. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 35, no. 11, pp. 69–86 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4496

#### Введение

Проблемы, связанные с отходами горнодобывающей деятельности, имеют глобальное значение, поскольку почти в каждой стране есть или когда-то была горнодобывающая промышленность и, следовательно, связанные с ней проблемы отходов добычи и переработки руд [1–4].

На территории России за время развития горнодобывающей деятельности накопилось огромное количество твердых отходов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду. По данным федерального статистического наблюдения, за последние десять лет ежегодно образуется от 4190 до 6864 млн т вскрышных и пустых пород, что составляет более 90 % всех образуемых отходов. Более 50 % вскрышных и пустых пород направляется на размещение. Хранение вскрышных пород осуществляется главным образом в отвалах. Отвалы отходов вскрышных и пустых пород от добычи полезных ископаемых имеют значительные размеры и большую вместимость. Площадь отвалов достигает более 1500 млн м<sup>2</sup> при среднем значении около 8 млн м<sup>2</sup>. Вместимость составляет в среднем около 100 млн т и достигает более 2500 млн т [5].

Твердые отходы содержат в своем составе неустойчивые в экзогенных условиях минералы. Горные породы твердых отходов издроблены в технологическом процессе, оставшаяся после извлечения полезного компонента рудная минерализация доступна воздействию воды, кислорода и др. агентов выветривания. Отходы активно взаимодействуют с окружающей средой, многие компоненты, находящиеся в их составе, переходят в легкоподвижные формы нахождения, которые загрязняют почву, растительность, поверхностные и подземные воды, атмосферу окружающих территорий [6].

В районах хранения отходов даже после прекращения деятельности горнодобывающих предприятий происходит загрязнение ландшафта многими токсичными химическими элементами и соединениями [7, 8].

Загрязнение тяжелыми металлами и пылью представляет серьезную угрозу для сельского хозяйства и животноводства из-за их высокой токсичности, устойчивости к разложению, способности к накоплению [9].

Настоящая статья направлена на изучение химического состава и уровня загрязнения атмосферного воздуха Ермаковского флюорит-бертрандитфенакитового месторождения, которое было открыто в 1964–1965 гг. Г.А. Ермаковым. В 1975 г. месторождение передано Забайкальскому ГОК Минсредмаша в эксплуатацию открытым способом. Производственная структура была представлена карьерным и отвальным хозяйством, объектами дробления и теплоснабжения (котельная), рядом вспомогательных цехов. Обогащение руды осуществлялось обогатительной фабрикой в пос. Первомайском (Забайкальский край) методом флотации с получением бериллиевого и флюоритового концентратов. Площадь карьера по поверхности составляет 277,7 тыс. м<sup>2</sup>, глубина – более 70 м. С 1989 г. работа на карьере приостановлена при сохранении в недрах запасов ВеО [10-12]. По завершении работ на дне карьера скопился слой атмосферных осадков глубиной до 4 м. Работы по рекультивации нарушенных земель не проводились [12].

Бериллий - один из самых токсичных элементов таблицы Менделеева. Вызывает часто смертельное заболевание легких, хроническую бериллиевую болезнь (Chronic Beryllium Disease - CBD), или бериллиоз, и внесен Агентством по охране окружающей среды (Environmental Protection Agency - EPA) в список канцерогенов класса А. Установлены ПДК для атмосферного воздуха – 0,00001 мг/м<sup>3</sup>, для воды - 0,0002 мг/л [13]. Несмотря на растущее использование бериллия в промышленности, опубликованной информации о переносе бериллия в окружающей среде мало. Бериллий обладает высокой реакционной способностью в окружающей среде, легко гидратируется и токсичен для растений и животных даже при очень низких (<0,004 мг/л) концентрациях [14, 15]. Некоторые исследователи предполагают, что Ве имеет низкую подвижность в окислительных и кислых условиях. Другие исследователи сообщают, что подвижность Ве в первую очередь зависит от рН. Присутствие различных металлов, неметаллов и других соединений также влияет на токсические свойства Ве [16].

Так как бериллий представляет высокую потенциальную опасность для живых организмов, нами было исследовано воздействие на окружающую среду отходов добычи бериллиевого месторождения за счет его переноса потоками воздуха. В работе проведено исследование поведения основных токсичных элементов, поступающих в атмосферу от мест хранения отходов разработки бериллиевых руд, при длительном хранении.

#### Геологическая характеристика месторождения

Ермаковское флюорит-бертрандит-фенакитовое месторождение располагается в центральной части Западного Забайкалья (юго-восточная часть Республики Бурятия), координаты месторождения 51°41' с.ш. и 109°34' в.д. Абсолютные отметки 700– 950 м над уровнем моря. Ближайший к месторождению населенный пункт – пос. Новокижингинск, находящийся в 8 км южнее. Расстояние от месторождения до г. Улан-Удэ и пос. Кижинга (центр района) составляет 180 и 36 км.

Ермаковское месторождение имеет большие запасы высококачественных бериллиевых руд. Оно локализовано в экзоконтактовой части штока щелочных гранитов среди толщи переслаивания карбонатных и алюмосиликатных пород. Флюоритбериллиевые руды слагают послойные метасоматические залежи и реже жилообразные тела, приуроченные к секущим разломам. Минеральный состав руд очень сложный. Главные минералы: флюорит, кварц, микроклин, кальцит; из бериллиевых – фенакит и бертрандит; второстепенные: альбит, сидерит, доломит, анкерит, флогопит, диопсид, везувиан, гранат, скаполит, роговая обманка, эпидот, пирит, сфалерит, галенит, бериллиевые – миларит, лейкофан (мелинофан), эвдидимит, гельвин. Компактные залежи окружены ореолами рассеянной минерализации. Зона окисления развита очень слабо, распространяясь на глубину первых десятков метров вдоль тектонических нарушений. Химический состав руд сложный и включает большой ряд токсичных элементов: F, Be, S, Zn, Pb, Cu, Co, Mn, Cr, Cd, Mo, W и др.

Месторождение приурочено к сопке, которая изначально была покрыта соснами, она на 100-150 м возвышается над падью Зун-Шибирь. На юге и востоке месторождение окружено увалистой степью, пригодной для выпаса скота, заготовки кормов. Территория месторождения относится к типичным среднегорным степным ландшафтам [10, 11]. Карьер и отходы добычи руд располагаются на левом борту пади Зун-Шибирь, которая в верхней части имеет крутые склоны, а при выходе в долину р. Кижинги они выполаживаются. Река Кижинга протекает на удалении 3 км в северо-восточном направлении от техногенно-нарушенной территории, долина ее заболочена и покрыта кустарниковой растительностью. В зимний период формируется местное перемещение воздушных масс по пади Зун-Шибирь, где холодный воздух стекает в долину р. Кижинги.

#### Методология и методики исследования

Вскрышные породы и отходы добычи руд расположены в лесном массиве рядом с отработанным карьером. Отвалы вскрышных пород состоят из мраморов, гранитов, габбро-диоритов, известняков, сланцев и скарнов. Отвалы вскрышных пород хорошо проницаемы для газов и воды. Основными источниками подвижных форм элементов являются участки, где происходит выветривание сульфидов пирита, галенита и сфалерита. На этих участках происходит окисление сульфидной минерализации с образованием минеральных кислот, взаимодействующих с флюоритом, фенакитом, бертрандитом, микроклином, альбитом, слюдами, апатитом, плагиоклазом, в результате этого ряд токсичных элементов переводится в растворенное состояние и может мигрировать в составе аэрозолей, загрязняя атмосферу [17]. Хранилища вскрышных пород являются аккумуляторами влаги, поступающей из атмосферы. Из-под отвалов вытекают родники, в осенне-зимний период формируются наледи. Отвал № 2 более обводнен, из-под него в разных местах вытекают три ручья, которые затем исчезают среди песчаных образований.

Для определения химического состава токсичных элементов, поступающих в атмосферу, на территории Ермаковского месторождения были отобраны пробы снежного покрова и конденсационной влаги.
В последние десятилетия химический состав снега стал широко изучаться при проведении исследований для лучшего понимания сложных процессов атмосферных взаимодействий, включая пути переноса и осаждения аэрозолей [18]. Химический состав снежного покрова дает представление об интегральном поступлении загрязняющих веществ в приземный слой атмосферы в течение зимнего периода, являясь своего рода природным архивом состояния воздушной среды. Химический состав аэрозолей указывает на источники их поступления, а гранулометрический и химический состав твердой и жидкой фаз – на токсичность и уровень опасности загрязнения [19]. Схема опробования снежного покрова приведена на рис. 1.

Методики отбора проб, подготовки и анализа снега подробно описаны в [20, 21]. Для отбора пробы снега на его поверхности располагалась картонная рамка размером 50×50 см (S=0,25 м<sup>2</sup>). Отбор производился пластиковым совком. Снег помещали в пронумерованные полиэтиленовые мешки. Снег таял при комнатной температуре, взвесь отделялась декантацией. Полученный твердый осадок высушивался до постоянного веса и направлялся в лаборатории для определения гранулометрического и

химического состава. Талая вода пропускалась через фильтр «синяя лента» и готовилась для проведения химического анализа.

Отбор проб конденсационной влаги осуществлялся на отвалах вскрышных пород № 1 и 2. Кроме этого, была отобрана проба воды из водоема, образовавшегося на дне карьера. Схема приведена на рис. 2. Для сбора конденсационной влаги использовалась установка, которая представляет собой пластиковый герметичный цилиндрический корпус высотой 40 см. На корпус сверху натягивается пленочный прозрачный водонепроницаемый материал и фиксируется резиновым жгутом. В центр на пленочный материал помещается груз массой 200-300 г, не имеющий острых граней. В центре под пленкой устанавливалась пластиковая чашка для сбора конденсата. Площадь поверхности, с которой производится сбор конденсата, составляет 1 м<sup>2</sup>. Сборник конденсата устанавливался на точке наблюдения вечером на всю ночь. Утром накопившаяся конденсационная влага сливалась в пластиковую посуду, затем фильтровалась через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм и готовилась для проведения химического анализа.



**Рис. 1.** Спутниковый снимок со схемой мест отбора проб снега. Условные обозначения: 1 – места отбора проб снега, 2 – Ермаковское месторождение, 3 – дорога

Fig. 1. Satellite image with a scheme of snow sampling sites. Legend: 1 – snow sampling sites, 2 – Ermakovskoe deposit, 3 – road

Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2024. Т. 335. № 11. С. 69–86 Плюснин А.М. и др. Загрязнение атмосферного воздуха отходами разработки Ермаковского флюорит-бериллиевого ...



**Рис. 2.** Спутниковый снимок со схемой опробования конденсационной влаги. Условные обозначения: 1 – места отбора проб конденсата

Fig. 2. Satellite image with a scheme for sampling condensation moisture. Legend: 1 – condensate sampling sites

Отбор пробы воды из водоема, расположенного в карьере, для определения микроэлементов производили одноразовым медицинским шприцом объемом 10 мл в количестве 2 мл. Пробу фильтровали через одноразовый полистирольный стерильный шприц-насадку и помещали в предварительно взвешенную полипропиленовую пробирку, содержащую 40 мкл 70 % HNO<sub>3</sub>.

Отбор проб снега на территории Ермаковского месторождения и окружающей территории осуществлялся 22.02.2022. Опробование воды и конденсата проводилось в период с 05.09.2022 по 06.09.2022. Всего отобрано 23 пробы, из них 20 проб снега, 2 пробы конденсационной влаги и 1 проба из водоема, образовавшегося на дне карьера.

Пробы воды, конденсата и талого снега были направлены для анализа на содержание микроэлементов, который проводился в лаборатории водной микробиологии Лимнологического института СО РАН (г. Иркутск) методом индуктивно связанной плазмы на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 се по опубликованной методике [22].

Анализ макрокомпонентного состава талого снега выполнен в лаборатории гидрогеологии и геоэкологии Геологического института СО РАН (г. Улан-Удэ) с использованием стандартных методик. Пробы твердых осадков, предназначенные для проведения гранулометрического анализа, были предварительно озолены для удаления органических веществ. Озоление проб проводилось в соответствии с ГОСТ 27784-88. Гранулометрический состав проб определялся в лаборатории почвенно-физических процессов Института почвоведения и агрохимии СО РАН (г. Новосибирск) методом лазерной дифракции на приборе Fritsch analysette 22 МісгоТес. Диапазон измерения как при диспергировании в жидкости, так и в сухом диспергировании равен 0,1-600 мкм, длина волны лазера – 655 нм в соответствии с ГОСТ Р 8.777-2011 (аналитик Д.А. Филимонова). Содержания макро- и микроэлементов в твердом остатке снега определялись методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) с использованием спектрометра іСАР Pro XP Duo («Thermo Scientific», США) в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск). Минерализация образцов проводилась согласно методике «четырех кислот», описанной в работе [23].

### Полученные результаты

В табл. 1 приведен макрокомпонентный состав снежного покрова. Представленные значения являются средними арифметическими из двадцати проанализированных проб.

K+         Na+         Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup> Cl-         F-         SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> HCO <sub>3</sub> -         pH         Формула Курлов Кигlov's formula           0.09-1.03         0.11-2.08         1.8-6.81         0.24-1.82         1.06-2.84         0.06-0.22         0.33-2.63         6.71-27.46         5.73-6.39         0.018HCO <sub>3</sub> 72CI20           0.42         0.57         2.02         0.74         1.01         0.11         0.76         10.00         6.71-27.46         5.73-6.39         0.018HCO <sub>3</sub> 72CI20	Table 1.	MICrocom	Microcomponent composition of snow cover, mg/am <sup>2</sup>										
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	K+	Na+	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl-	F-	SO4 <sup>2-</sup>	HCO3-	рН	Формула Курлова Kurlov's formula			
0,43 $0,57$ $2,92$ $0,74$ $1,81$ $0,11$ $0,76$ $10,98$ $0,09$ $0,09$ $0,34$ Mg23Na15	<u>0,09–1,03</u> 0,43	<u>0,11–2,08</u> 0,57	<u>1,8–6,81</u> 2,92	<u>0,24–1,82</u> 0,74	<u>1,06–2,84</u> 1,81	<u>0,06–0,22</u> 0,11	<u>0,33–2,63</u> 0,76	<u>6,71–27,46</u> 10,98	<u>5,73–6,39</u> 6,09	<sub>0,018</sub> <u>HCO372Cl20</u> Ca54Mg23Na15			

**Таблица 1.** Макрокомпонентный состав снежного покрова, мг/дм<sup>3</sup> **Table 1** Microcomponent composition of snow cover mg/dm<sup>3</sup>

**Таблица 2.** Микроэлементный состав снежного покрова по результатам анализа 20 проб, мкг/дм<sup>3</sup> **Table 2.** Trace element composition of snow cover based on the results of analysis of 20 samples, mkg/dm<sup>3</sup>

Элемен/Element	Al	Si	Р	Ti	Mn	Fe	Со	Ni	Zn	Y	Zr	W	Th
П.O./LOD	0,3	4	5	0,04	0,03	1	0,001	0,05	0,5	0,0003	0,0005	0,0009	0,0008
Байкал/Baikal	2	790	23	0,16	0,119	3,3	0,037	0,16	14	0,0035	0,006	0,045	0,0042
E1	24	470	44	0,58	4,8	34	0,077	1,18	17,5	0,095	0,043	0,046	0,01
E2	21	111	57	0,5	4,1	36	0,047	0,29	22	0,044	0,027	0,048	0,0063
E3	10,2	59	34	0,26	3,5	29	0,04	0,13	6,1	0,012	0,012	0,056	0,0054
E4	25	41	34	0,34	5,3	15,9	0,065	0,16	6,1	0,021	0,019	0,051	0,0023
E5	21	47	34	0,34	4,2	26	0,048	0,1	7,3	0,014	0,013	0,04	0,004
E6	34	54	29	0,42	8,5	19	0,137	0,27	7,2	0,021	0,023	0,035	0,0029
E7	28	58	33	0,57	6	24	0,076	0,38	7,4	0,015	0,019	0,045	0,0026
E8	13,3	44	55	0,28	5,7	30	0,047	0,24	3,5	0,014	0,013	0,04	0,008
E9	24	45	41	0,73	4,1	38	0,041	0,36	3,6	0,027	0,029	0,048	0,0064
E11	11,8	220	63	0,2	3,1	39	0,044	0,37	2,8	0,038	0,019	0,043	0,0048
E12	10	82	30	0,26	6,5	18,2	0,093	0,17	3,2	0,017	0,012	0,13	0,0038
E13	19	51	41	0,56	3,4	29	0,044	0,26	4,3	0,03	0,14	0,049	0,48
E14	24	49	73	0,78	4,5	32	0,069	1,23	18	0,041	0,033	0,049	0,068
E15	39	69	71	0,88	3,9	41	0,035	0,12	3,5	0,044	0,017	0,053	0,034
E16	21	390	38	0,39	2,7	30	0,037	0,22	3,4	0,094	0,027	0,047	0,033
E17	23	65	57	0,67	5,4	30	0,051	0,79	6,4	0,027	0,027	0,082	0,021
E18	24	82	40	0,6	6,5	24	0,054	0,5	7	0,04	0,019	0,21	0,017
E19	26	72	62	0,61	13,8	41	0,101	0,36	5,8	0,032	0,049	0,18	0,025
E20	72	125	89	2,1	13,7	84	0,131	1,77	14,3	0,069	0,066	0,49	0,019
Среднее значение													
отобранных проб	25,7	110	49	0,64	6,0	33,4	0,066	0,49	7,8	0,037	0,034	0,09	0,038
Average													
Среднее/Байкал	12,8	0,14	2,1	4	50,4	10,1	1,8	3,1	0,56	10,6	5,7	2	9,05
Average/Baikal	12,0	0,11	2,1	1	00,1	10,1	1,0	0,1	0,00	10,0	0,,	l -	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,

Примечание: ПО – предел обнаружения методики анализа. Байкал – содержание элементов в стандарте Байкальской воды по данным Лимнологического института СО РАН, г. Иркутск.

*Note: LOD is the analysis technique limit of detection. Baikal – content of elements in the Baikal water standard according to Limnological Institute Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk.* 

Среднее значение общей минерализации составляет 18,3 мг/л. Средний химический состав представлен в виде формулы Курлова. В анионном составе преобладает гидрокарбонат-ион, в катионном составе – кальций. Установлено, что талый снег имеет слабокислую реакцию (рН 5,73–6,39).

Приведенные в табл. 2 концентрации микроэлементов во всех пробах значительно выше предела обнаружения примененной методики анализа, что гарантирует достоверность полученных результатов. В микроэлементном составе наиболее высокими содержаниями выделяются кремний, фосфор, железо, алюминий. В таблице приведено сравнение содержания микроэлементов, установленных в снежном покрове, с их концентрацией в озере Байкал. В данном случае химический состав воды озера Байкал взят в качестве регионального фона. Байкальская вода имеет минерализацию в среднем 96 мг/л, а снеговые воды в исследуемом районе, по нашим данным, составляют 18,3 мг/л, т. е. в 5,2 раза меньше. Из всех представленных в таблице химических элементов только кремний имеет, безусловно, более высокое содержание в Байкале, что, несомненно, связано с широким распространением в Байкале планктона, который имеет панцирь, содержащий кремний. Содержание цинка в Байкальской воде больше, чем в снеге на исследуемой территории, но с учетом более низкой общей минерализации воды его концентрация становится сопоставимой с байкальской водой, и, вероятно, она отражает общие региональные закономерности, характерные для растворения этого химического элемента. Для всех других приведенных в таблице микроэлементов характерны более высокие концентрации в снеговой воде, чем в Байкале. Вероятно, это связано с активизацией процессов их растворения на этой территории, нарушенной при разработке месторождения. Наиболее высокие относительные концентрации установлены для марганца. Этот элемент, так же, как и железо, присутствует в породах в виде карбонатных минералов, образовавшихся на рудной и пострудной стадии формирования месторождения [24]. Он легко переходит в раствор при выветривании пород, заключенных в отвалах, и мигрирует в поровых водах к поверхности земли в виде карбонатных комплексных соединений. Из карбонатов также легко переходит в раствор железо, но затем в растворе оно под воздействием кислорода воздуха окисляется до степени окисления +3 и гидролизуется, формируя осадок гидроокислов железа. Относительно высокие содержания алюминия и фосфора в снеге связаны с тем, что эти элементы поступают в поровые воды в результате гидролиза алюмосиликатов и фосфатов. На этом месторождении широко распространены калиевый полевой шпат и фторапатит. При разработке месторождения они были издроблены в технологическом процессе, под воздействием воды и кислорода происходит их интенсивное разложение. Интересным фактом стало установление в снежном покрове относительно высоких содержаний иттрия. Этот элемент, относящийся к группе редкоземельных элементов, связан с заключительной стадией формирования месторождения, когда наблюдался интенсивный поток флюида углекислого газа в гидротермальной системе. В это время образовались монацит, ксенотим, паризит, содержащие в своем составе редкоземельные элементы. Выветривание этих минералов и привело к формированию аномальных содержаний иттрия.

Рассмотрим поведение в потоках рассеяния, сформировавшихся в снежном покрове, высокотоксичных микроэлементов – бериллия, кадмия, свинца, молибдена, которые относятся ко второй группе токсичности.

Известно, что бериллий плохо мигрирует в водных растворах, в нейтральной и даже в слабокислой среде. Но в снежном покрове, где господствуют слабокислые условия, установлена значительная дисперсия в его распределении. Концентрация в пробах снега изменяется более чем в 50 раз. Гистограмма распределения концентрации бериллия в пробах снежного покрова представлена на рис. 3, а. В основном концентрация бериллия в пробах снега не превышает 0,005 мкг/дм<sup>3</sup>, такая концентрация установлена в 11 пробах. Такие содержания в снеге, вероятно, возникают в результате воздействия горных пород с фоновой концентрацией бериллия. Другая группа проб снега отражает воздействие горных пород, подвергшихся воздействию рудного процесса. Пробы снега, содержащие более 0,005 мкг/дм<sup>3</sup> бериллия, были отобраны как в пределах хранилищ отходов разработки месторождения, так и на значительном удалении от мест хранения и нарушенного техногенезом ландшафта (рис. 3, б), что указывает на принципиальную возможность миграции бериллия в атмосфере на значительные расстояния.

Наиболее высокая его концентрация установлена в пробе Е-7 (0,046 мкг/дм<sup>3</sup>), которая отобрана в пределах отвала вскрышных пород № 2. Вторая проба с аномально высоким содержанием бериллия установлена на удалении 3 км к юго-востоку от расположения карьера и отвалов вскрышных пород. Проба была отобрана на берегу реки Кижинга, долина которой вытянута в северо-восточном направлении. В этой же долине к северо-востоку от точки опробования с аномальным содержанием бериллия установлено повышенное содержание этого элемента, достигающее 0,019 мкг/дм<sup>3</sup>.



**Puc. 3.** Гистограммы распределения бериллия по содержанию (a) и по месту отбора проб снега (б). **Fig. 3.** Histograms of beryllium distribution by content (a) and by location of snow sampling (b)



**Рис. 4.** Гистограммы распределения кадмия по содержанию (а) и по месту отбора проб снега (б). Примечание: В пробе Е1 обнаружены аномальные содержания кадмия, для того чтобы на гистограмме (б) наглядно представить распределение кадмия, проба Е1 была исключена из нее

**Fig. 4.** Histograms of cadmium distribution by content (a) and by location of snow sampling (b). Note: Anomalous cadmium contents were found in sample E1; in order to visualize cadmium distribution in the histogram (b), sample E1 was excluded from it

Нужно отметить, что содержание бериллия в снеге имеет большую изменчивость, чем в поверхностных и подземных водах этого района [17]. Это указывает на его большую подвижность в атмосфере, чем в гидросфере. А учитывая, что этот элемент относится ко второй группе токсической опасности и оказывает негативное воздействие на органы дыхания, очень важно установить механизм поступления его в атмосферу и перенос воздушными потоками.

Пространственное распределение в снежном покрове других высокотоксичных элементов, относящихся ко второй группе (кадмий, молибден и свинец), имеет другой характер. Их аномальные содержания установлены в основном в пределах нарушенной при разработке месторождения территории. Несколько проб снега, загрязненного свинцом и кадмием, оказалось в северо-западной части исследованной территории, в том числе и за пределами лицензионного участка. Это может быть связано с тем, что эти элементы в определенных условиях могут мигрировать в водных растворах. За счет этого на нарушенной территории формируется вторичный ореол загрязнения, представленный растворимыми солями. При выпадении снега они могут попадать в его состав.

Гистограмма распределения содержаний кадмия имеет два пика. Среднее значение для первого экстремума составляет 0,04 мкг/л, для второго экстремума – 0,065 мкг/л. Такое распределение содержаний кадмия может указывать на его поступление из двух разных источников. Аномальными концентрациями можно считать значения больше 0,065 мкг/дм<sup>3</sup>. Наиболее высокие значения установлены в снежном покрове к северо-западу от технологической площадки, созданной для разработки месторождения. Здесь содержание кадмия составляет 2,3 мкг/дм<sup>3</sup>, что значительно выше ПДК рыбохозяйственного значения. Содержания этого токсичного элемента, превышающие среднюю концентрацию первого экстремума, захватывают всю территорию складирования отходов добычи и удаляются за его пределы, захватывая долину реки Кижинги. На рис. 4, б приведена гистограмма распределения концентраций кадмия на исследуемой территории без учета максимально установленного значения. На представленной диаграмме видно, что основная масса проб снега с высоким содержанием кадмия отобрана в пределах нарушенной территории, но и на удалении в пределах не нарушенного ландшафта концентрация этого элемента высокая. В точке Е14 концентрация кадмия – 0,045 мкг/дм<sup>3</sup>, E18 – 0,042 мкг/дм<sup>3</sup>, E19 – 0,043 мкг/дм<sup>3</sup>, E20 – 0,07 мкг/дм<sup>3</sup>.

На гистограмме (рис. 5), построенной по содержаниям свинца, наблюдается разделение проб на две ярко выраженные группы. Содержание свинца в основной массе проб распределяется в интервале 0,77-4 мкг/дм<sup>3</sup>. В этот интервал укладывается 16 отобранных проб снега. В четырех пробах обнаружены аномально высокие концентрации свинца. В них содержания достигают значений больше 6 мкг/дм<sup>3</sup>. Такие концентрации установлены в пробах снега, отобранных к северо-западу от карьера и отвалов № 1 и 2, где хранятся вскрышные породы. Нужно отметить, что эта концентрация является предельно допустимой для вод рыбохозяйственного значения. То есть талые воды, образующиеся в результате таяния снега на этой территории, наносят вред рыбным ресурсам реки Кижинги. Но сам факт обнаружения в снежном покрове высоких содержаний свинца заслуживает детального рассмотрения.



**Puc. 5.** Гистограммы распределения свинца по концентрации (a) и по месту отбора проб снега (б) **Fig. 5.** Histograms of lead distribution by concentration (a) and by location of snow sampling (b)

Свинец считается малоподвижным в воде, его потоки рассеяния, как правило, ограничиваются рудными телами месторождений, хвостохранилищами, где господствует окислительная обстановка и распространены кислые воды. А в рассматриваемом случае свинец в воздушной среде удаляется на значительное расстояние от техногенных объектов горнодобывающего производства. Максимальная концентрация свинца достигает в точке E1 – 40 мкг/дм<sup>3</sup>, E2 – 18,6 мкг/дм<sup>3</sup>, E3 – 8,1 мкг/дм<sup>3</sup>.

В снежном покрове в двух пробах установлены высокие содержания молибдена, которые превышают предельно допустимую концентрацию для вод рыбохозяйственного значения, которая составляет 1 мкг/дм<sup>3</sup>. На рис. 6 представлены гистограммы распределения концентраций молибдена на исследуемой территории. Молибден слабо подвижен в водных потоках рассеяния, так как плохо мигрирует в кислой среде, которая обычно формируется в зоне окисления, в том числе и на молибденовых месторождениях. А в воздушной среде его подвижность оказалась более значительной. Без учета аномальных значений распределение содержаний молибдена по пробам снега носит нормальный характер с медианой 0,18 мкг/дм<sup>3</sup>. Вероятно, аномальные содержания связаны с разложением молибденита в щелочных условиях.

На рис. 7 представлена карта распределения аномальных концентраций химических элементов второй группы токсичности, содержащихся в снежном покрове исследуемой территории. В основном снег загрязнен этими токсичными элементами в пределах нарушенной горными работами территории. Загрязнение в северо-западной части этой территории, вероятно, связано со стоянкой автотранспорта.

Было определено содержание лантаноидов в пробах снега. Установлено, что они имеют относительно высокие концентрации, суммарное содержание составляет 0,2076 мкг/дм<sup>3</sup>. Наблюдается значительная дисперсия в распределении по исследованной площади (рис. 8, *a*, *б*).



**Рис. 6.** Гистограммы распределения молибдена по концентрации (а) и по месту отбора проб снега (б) **Fig. 6.** Histograms of molybdenum distribution by concentration (a) and by snow sampling location (b)



**Рис. 7.** Карта распределения аномальных концентраций химических элементов второй группы токсичности в снежном покрове на лицензионном участке Ермаковского ГОК и окружающей территории. Условные обозначения: 1 – места отбора проб снега; ареолы распределения аномально концентраций: 2 – Ве, 3 – Рb, 4 – Мо, 5 – Cd





*Рис. 8.* Распределение суммарного содержания лантаноидов в снежном покрове (а) и их суммарной концентрации в пробах снега (б)



Преобладают в снежном покрове легкие лантаноиды, наиболее высокая концентрация характерна для церия. Распределение суммарного содержания лантаноидов по пробам показывает, что наиболее высокие концентрации характерны для проб, которые отобраны на удалении от мест хранения отходов разработки месторождения; так, самое большое содержание установлено в пробе снега, отобранной в долине реки Кижинги.

На рис. 9 представлены графики распределения лантаноидов, нормированные относительно стандарта NASC.



**Рис. 9.** Распределение лантаноидов в снеге, нормированных относительно NASC (North American Shale Composite) [25]: а) в пределах техногенно-нарушенной горными работами территории; б) на окружающей территории – на землях сельскохозяйственного назначения

Fig. 9. Distribution of lanthanides in snow, normalized relative to North American shale composite (NASC) [25]: (a) within the territory disturbed by man-made mining operations; (b) in the surrounding territory, on agricultural lands

Распределение лантаноидов в снеге на нарушенной территории и на удалении трех километров имеет однотипный характер. Наблюдается небольшое преобладание легких над тяжелыми элементами, выделяется европиевый максимум, что характерно для руд и вмещающих оруденение пород Ермаковского месторождения [26]. На территории, подверженной техногенным изменениям, наблюдаются значимые различия в концентрациях элементов с сохранением общей тенденции в распределении. Вероятно, в этом проявляется дисперсия в содержаниях этих элементов в рудах, околорудно измененных и вскрышных породах. В пробах, отобранных на удалении от техногенно-нарушенной территории, лантаноиды имеют более сглаженное синхронное распределение, наблюдаются меньшие различия в концентрации лантаноидов. Оно близко распределению РЗЭ в точке наблюдения Е7, где установлено аномально высокое содержание бериллия. Вероятно, отвал вскрышных пород № 2 (пр. Е7) вносит наиболее значимый вклад в загрязнение окружающей территории РЗЭ и бериллием.

#### Обсуждение полученных результатов

Загрязнение снежного покрова и талых вод может происходить под воздействием испарения воды из озера, расположенного в карьере, испарения из рыхлых образований, которые размещены на техногенно-нарушенной территории, и при десорбции с поверхности твердых частиц при плавлении снега.

В пробе воды из водоема, расположенного в карьере, установлено, что значение общей минерализации составляет 620 мг/л, вода имеет щелочную реакцию, pH достигает значения 8,4.

При проведении экспериментальных работ на отвалах вскрышных пород Ермаковского месторождения было установлено 10 конденсаторов для сбора влаги, но конденсат удалось отобрать только в двух местах. Это связано с тем, что отвалы сложены хорошо проницаемыми горными породами, поэтому атмосферные осадки, выпадающие на этой территории, проникают на большую глубину. Зона аэрации в пределах вскрышных пород составляет более пяти метров. Во время опробования грунтовые воды располагались на значительной глубине, и сформировавшаяся от них капиллярная кайма не достигала поверхности земли. Конденсат удалось собрать в понижениях рельефа. По результатам исследования проб конденсационной влаги на отвале вскрышных пород № 1 общая минерализация составляла 66 мг/л, а на отвале № 2 конденсат имел минерализацию 370 мг/л. Микроэлементный состав конденсата приведен в табл. 3.

Несмотря на значительную минерализацию воды в карьерном озере, содержание большинства определенных микроэлементов здесь значительно ниже, чем в конденсате, собранном над отвалами вскрышных пород. Исключение составляют только молибден, стронций и уран. Относительно высокие содержания молибдена и урана в воде озера обусловлены щелочной средой, создавшейся при взаимодействии атмосферных осадков с породами. Щелочная среда благоприятствует растворению и накапливанию в растворе химических элементов, для которых характерна миграция в форме анионов. Также в воде озера, расположенного в карьере, обнаружены относительно высокие содержания редкоземельных элементов, суммарное содержание лантаноидов составляет 0,1384 мкг/л. Вода обогащена группой легких редкоземельных элементов, наблюдается европиевый максимум (рис. 10). Большое содержание РЗЭ, соотношения между легкими и тяжелыми лантаноидами, проявление европиевой аномалии отражают динамичную обстановку формирования месторождения с большими градиентами физико-химических условий рудоотложения во времени и в пространстве, что характерно для этого уникального месторождения [27].

**Таблица 3.** Содержание химических элементов в карьерном озере и в конденсате, собранном на отвалах вскрышных пород Ермаковского месторождения, мкг/дм<sup>3</sup>

 Table 3.
 Content of chemical elements in a quarry lake and in condensate collected from overburden dumps of the Ermakovskoe deposit, mkg/dm<sup>3</sup>

Элемент	П.О.	Байкал	Конденсат на отвал	e/Condensate on the dump	Озеро в карьере
Element	LOD	Baikal	1	2	Lake in a quarry
Be	0,001	<0,001	0,06	0,35	0,039
Al	0,3	3,4	72	135	16,8
Р	10	24	330	760	36
Ti	0,02	0,19	3,9	7,8	2,6
V	0,002	0,4	0,58	2,5	2,1
Cr	0,003	1,2	1,83	3,2	0,21
Mn	0,002	0,117	45	320	8,4
Fe	1	5	114	189	24
Со	0,001	0,045	0,52	3,7	0,3
Ni	0,005	0,22	4,5	13,1	0,19
Cu	0,005	1,31	23	39	3,6
Zn	0,5	18,4	123	179	30
Br	0,7	9,6	16,8	88	23
Rb	0,0007	0,62	5,9	13,6	9,5
Sr	0,0002	108	24	153	390
Y	0,0002	0,0048	0,179	0,47	0,022
Zr	0,003	0,007	0,2	0,36	0,032
Nb	0,0001	0,0004	0,014	0,023	0,0032
Мо	0,005	1,35	2	42	147
Cd	0,0005	0,0027	0,26	1,15	0,25
Ва	0,005	10,1	13,1	59	18,8
W	0,0005	0,051	0,09	0,48	0,3
Pb	0,002	0,081	2,5	5,2	0,67
Th	0,0002	<0,0002	0,046	0,084	0,0035
U	0,0002	0,58	0,07	2,2	9,5



Рис. 10. Содержание редкоземельных элементов в пробах воды озера, расположенного в карьере Ермаковского месторождения, нормированное по отношению к NASC

Fig. 10. Content of rare earth elements in water samples of a lake located in the quarry of the Ermakovskoe deposit, normalized in relation to NASC

В конденсационной воде обнаружены очень высокие концентрации фосфора, марганца, железа, цинка, алюминия, меди, свинца, бериллия, иттрия, циркония и др. Полученные экспериментальные данные показывают, что отходы добычи бериллиевых руд являются мощным поставщиком высокотоксичных элементов в атмосферу. На отвале № 2 концентрация токсичных элементов в конденсационной влаге несколько выше, чем на отвале № 1, что, вероятно, связано с разными условиями хранения отходов и неравномерным распределением в них рудной минерализации. По нашим представлениям, токсичные химические элементы попадают в приземную атмосферу вместе с поровыми водами, которые заключены в хранилищах. За счет капиллярных сил поровые воды поднимаются к поверхности, испаряются, и вместе с аэрозолями воды растворенные вещества попадают в атмосферу и далее переносятся воздушными потоками [7]. Загрязнение атмосферы в местах хранения отходов в Забайкалье происходит, если вода в жидком состоянии находится на глубине 1,5-2,5 м. Обычно это наблюдается в хвостохранилищах. Но, как показывает проведенное исследование, вскрышные породы также могут быть поставщиком токсичных веществ в атмосферу. В толще складированных пород даже в зимнее время длительное время сохраняется вода, за счет которой возле отвалов ежегодно формируются наледи.

Кроме выше приведенных микроэлементов, в конденсационной влаге на отвалах вскрышных пород обнаружены значительные концентрации лантаноидов. Они также обладают токсичными свойствами и отрицательно влияют на здоровье человека [28–30]. В табл. 4 представлены содержания редкоземельных элементов.

Таблица 4. Содержания редкоземельных элементов в пробах конденсационной влаги, собранной на отвалах вскрышных пород, мкг/дм<sup>3</sup>

Table 4.	Table 4. Contents of rare earth elements in samples of condensation moisture collected from overburaen aumps, mkg/am <sup>3</sup>													
Отвал/Dump	La	Се	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1 (ER-3)	0,21	0,35	0,037	0,128	0,098	0,008	0,029	0,004	0,024	0,015	0,046	0,0022	0,015	0,0028
2 (ER-6)	0,46	0,82	0,087	0,32	0,063	0,023	0,083	0,01	0,065	0,0006	0,0018	0,0067	0,047	0,0079

Суммарное содержание лантаноидов в конденсационной влаге на отвале № 1 составляет 0,9272 мкг/дм<sup>3</sup>, на отвале № 2 – 2,0536 мкг/дм<sup>3</sup>.



Рис. 11. Распределение содержания редкоземельных элементов в пробе конденсационной влаги, собранной на отвале № 2 Ермаковскоого месторождения, нормированных по отношению к содержанию в NASC

Fig. 11. Distribution of the content of rare earth elements in a sample of condensation moisture collected at the dump no. 2 of the Ermakovskoe deposit, normalized in relation to the content in NASC

Из графика, представленного на рис. 11, видно, что в конденсационной влаге, собранной на отвале вскрышных пород, спектр характеризуется сравнительно равномерной конфигурацией распределения редкоземельных элементов. Четко проявляется европиевый максимум, наблюдается небольшое преобладание тяжелых лантаноидов над легкими, что, вероятно, связано с их распределением во вскрышных породах.

Данные о гранулометрическом и химическом составе твердых фаз пылеаэрозолей воздуха над Ермаковским бериллиевым месторождением получены путем исследования твердого остатка в снежном покрове. Твердый осадок был собран не во всех пробах в количестве, достаточном для определения необходимых параметров. Нами был проанализирован осадок в четырех пробах, отобранных в разных частях исследуемой территории.

Гистограммы распределения размеров частиц твердой фазы в снеге представлены на рис. 12. Концентрации химических элементов твердого остатка снегового покрова представлены в табл. 5.

Гранулометрический состав твердого остатка в пробах снега, отобранных в разных частях исследуемой территории, имеет существенные различия.

В непосредственной близости от отвалов вскрышных пород (пр. Е5) в снеге преобладают крупные частицы, а на удалении в гранулометрическом составе начинают играть ведущую роль фракции с более мелким размером частиц. В пробе Е8 количество частиц с размером 10-20 мкм составляет 10,56 %, а с размером 1-10 мкм - 29,29 %. В пробе Е10 частицы с размером 10-20 мкм составляют 19,47, а с размером 1-10 мкм - 8,2 %. В самой отдаленной точке наблюдения Е19 частицы размером 10-20 мкм составляют 9,19 %, а размером 1-10 мкм -7,71 %. Таким образом, мелкая пыль удаляется от нарушенной техногенными процессами территории на расстояние в несколько километров. Наибольшую опасность для здоровья человека представляют мелкие частицы диаметром до 5 мкм. Мелкие частицы обладают способностью проникать глубоко в легкие, создавая тем самым высокий риск для здоровья, и они более токсичны по сравнению с более крупными частицами [31, 32]. Немаловажное значение на токсические свойства взвешенных частиц имеет и их химический состав, который приведен в табл. 5.

По отношению к кларковым содержаниям в твердой фазе снега отмечается существенное увеличение в составе твердого остатка таких элементов, как Be, Co, Cr, Cu, Zn и Pb. Высокие концентрации бериллия обнаружены в пробе Е8 (отвал № 1), в пробе Е5 (карьер) и в пробе Е18 (долина р. Кижинги). Установлены очень высокие содержания алюминия в твердой фазе снега, отобранного на значительном удалении от нарушенной территории (проба Е18), что указывает на интенсивный перенос ветром тонкой фракции продуктов разрушения эндогенных пород, которые могут быть представлены гиббситом, образующимся при химическом выветривании пород в кислой среде, или каолинитом. В целом химический состав твердой фазы снега указывает на то, что в воздушном переносе участвуют продукты разрушения рудной минерализации и околорудно измененных пород. Возможно, большая часть таких элементов, как хром, медь, цинк, свинец, находится в твердой фазе в сорбированном состоянии. При таянии снега они могут десорбироваться с твердой фазы, что приведет к попаданию в реку этих токсичных элементов. Вдыхание такой пыли, как было показано экспериментами на мышах, приводит к легочному воспалению и сосудистой дисфункции [33].



**Рис. 12.** Гранулометрический состав твердого остатка снегового покрова в точках опробования E5, E8, E10, E19 **Fig. 12.** Granulometric composition of the solid residue of the snow cover at sampling points E5, E8, E10, E19

			0,	0						
Проба/Sample	Be	Al	Mn	Fe	Со	Ni	Cr	Cu	Zn	Pb
E5	4,6	36500	270	15400	7,1	49	110	70	190	17
E8	29	74100	1300	44400	31	44	65	71	320	25
E11	1,5	55900	410	19300	10	51	100	60	200	12
E18	3,0	83900	1500	45500	37	76	110	120	340	37
Cpeднee/Average	9,5	62600	870	31150	21	55	96	80	262	23
Кларк/Clarke*	3,8	80500	1000	46500	18	58	83	47	83	16

**Таблица 5.** Химический состав твердого остатка снега, мг/кг **Table 5.** Chemical composition of solid snow residue, mg/kg

Примечание: Кларк – среднее содержание химического элемента в земной коре мг/кг, по [28]. Note: Clarke of chemical elements in the upper part of the continental crust mg/kg, according to [28].

Таким образом, проведенные исследования показывают, что снежный покров характеризует химический состав атмосферы и в целом экологические условия, сложившиеся на территории разработки бериллиевого фенакит-бертрандитового месторождения. Ранее считалось, что этот тип месторождений не наносит большого вреда окружающей территории, так как в их пределах не образуются кислые сточные воды. Проведенные исследования показали, что от отходов добычи формируется обширный ореол загрязнения воздуха аэрозолями токсичных химических элементов, который не только располагается над нарушенными горными работами участками, но и распространяется на окружающую территорию. Вероятно, на перенос веществ в атмосфере большое влияние оказывает рельеф местности. В зимний период происходит стекание холодного воздуха по долине рч. Зун-Шибирь и далее по долине р. Кижинги. В этом направлении от мест складирования вскрышных пород перемещается пыль, содержащая в своем составе бериллий, РЗЭ и другие токсичные элементы.

### Заключение

Природно-техногенная система, сформировавшаяся при разработке Ермаковского флюоритбертрандит-фенакитового месторождения, несмотря на то, что уже прошло 34 года после прекращения всех работ по добыче руд, оказывает негативное влияние на экологическое состояние окружающей территории.

Экспериментальными исследованиями установлено, что над местами хранения отходов добычи этого месторождения формируются ореолы загрязнения воздушной среды. Их образование связано с испарением высокоминерализованных поровых вод, заключенных в отвалах вскрышных пород. В пробах конденсационной воды, собранной над вскрышными породами, установлены очень высокие содержания фосфора, алюминия, марганца, железа, цинка, меди, свинца, молибдена. От нарушенных горными работами площадок на окружающую территорию рассеиваются жидкие и твердые аэрозоли, содержащие в своем составе высокотоксичные компоненты. В снежном покрове на территории разработки руд и на окружающей территории устанавливается кислая среда, рН талой воды составляет 5,73–6,39. Среди загрязняющих веществ в снежном покрове присутствуют высокотоксичные элементы, такие как бериллий, свинец, кадмий, молибден.

Особенности климатических условий благоприятствуют ветровому разносу жидких и твердых аэрозолей на большие расстояния и загрязнению обширных площадей. В твердом остатке снега на удалении 3 км от Ермаковского месторождения обнаружены как крупноразмерные, так и мелкодисперсные частицы, которые содержат в своем составе токсичные химические элементы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Miler M., Bavec S., Gosar M. The environmental impact of historical Pb-Zn mining waste deposits in Slovenia // Journal of Environmental Management. 2022. Vol. 308. P. 114580–114598. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.114580.
- Phytoextraction of Cu, Cd, Zn and As in four shrubs and trees growing on soil contaminated with mining waste / B. Heredia, R. Tapia, B.J. Young, P. Hasuoka, P. Pacheco, G. Roqueiro // Chemosphere. – 2022. – Vol. 308. – P. 136146. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136146.
- 3. Cooke C.A., Emmerton C.A., Drevnick P.E. Legacy coal mining impacts downstream ecosystems for decades in the Canadian Rockies // Environmental Pollution. 2024. Vol. 344. P. 123328. DOI: 10.1016/j.envpol.2024.123328.
- Evaluation and quantitative characterization for the ecological environment impact of open pit mining on vegetation destruction from landsat time series: a case study of Wulishan limestone mine / L. Ning, G. Yuhang, W. Liguan, W. Qizhou, Y. Dairong, Z. Shugang, L. Tao // Ecological Indicators. – 2024. – Vol. 158. – P. 111371. DOI: 10.1016/j.ecolind.2023.111371.
- 5. ИТС 17-2021.Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Размещение отходов производства и потребления. М.: Изд-во Бюро НДТ, 2021. 171 с.
- Геохимия редкоземельных элементов в хвостах добычи и переработки вольфрамовых руд / А.М. Плюснин, В.В. Дабаева, Д.И. Жамбалова, Е.Г. Перязева, В.С. Ташлыков // Геодинамика и минерагения северной и центральной Азии. – Улан-Удэ: БГУ им. Доржи Бонзарова, 2018. – С. 297–299.
- 7. Загрязнение атмосферы от хранилищ отходов добычи и переработки вольфрам-молибденовых руд / А.М. Плюснин, Ю.С. Воронина, А.В. Украинцев, М.К. Чернявский, Е.Г. Перязева, Е.П. Чебыкин // Геохимия. 2023. Т. 68. № 12. С. 1295–1311.
- 8. Soil-plant interactions and the uptake of Pb at abandoned mining sites in the Rookhope catchment of the N. Pennines, UK a Pb isotope study / S.R. Chenery, M. Izquierdo, E. Marzouk, B. Klinck, B. Palumbo-Roe, A.M. Tye // Science of The Total Environment. 2012. Vol. 433. P. 547–560. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.03.004.
- Toxic effects of particulate matter derived from dust samples near the Dzhidinski ore processing mill, Eastern Siberia, Russia / K.E. Zychowski, A. Wheeler, B. Sanchez, M. Harmon, C.R. Tyler Steadman, G. Herbert, S.N. Lucas, A.M. Ali, S. Avasarala, N. Kunda, P. Robinson, P. Muttil, J.M. Cerrato, B. Bleske, O. Smirnova, M.J. Campen // Cardiovascular Toxicology. 2019. Vol. 19. P. 401–411. DOI: 10.1007/s12012-019-09507-y.
- 10. Куприянова И.И., Шпанов Е.П., Гальченко В.И. Ермаковское флюорит-бериллиевое месторождение (Западное Забайкалье, Россия). М.: ВИМС, 2009. 308 с.
- 11. Куприянова И.И. Экологическая ситуация на территории Кижингинского карьера // Разведка и охрана недр. 2008. № 7. С. 65–68.
- 12. Кислов Е.В., Иметхенов А.Б., Сандакова Д.М. Ермаковское флюорит-бериллиевое месторождение: пути повышения экологической безопасности восстановления добычи // География природы и ресурсы. 2010. № 4. С. 30–36.
- 13. Beryllium in the environment: a review / T.P. Tammy, M. Ding, D.S. Ehler, T.M. Foreman, J.P. Kaszuba, N.N. Sauer // Journal of environmental science and health. 2003. Vol. 38. P. 439–469. DOI: 10.1081/ese-120016906.
- 14. Филов В.А. Бериллий и его соединения: окружающая среда, токсикология, гигиена // Российский химический журнал. 2004. № 2. С. 76–86.
- 15. Smithwick R.W., Bowman D.H., Oatts T.J. Beryllium characterization in soils by selective extraction // Talanta. 2021. Vol. 223. P. 121742. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121742.
- Desorption and migration behavior of beryllium from contaminated soils: insights for risk-based management / Md.R. Islam, P. Sanderson, T.E. Payne, M.P. Johansen, R. Naidu // Journal Acs Omega. – 2021. – Vol. 6. – P. 30686–30697. DOI: 10.1021/acsomega.1c04572.
- 17. Плюснин А.М., Сандакова Д.М. Миграция токсичных элементов в пределах Ермаковского флюорит-бертрандитфенакитового месторождения // Вестник ВГУ. Серия: География. Геоэкология. – 2019. – № 4. – С. 49–56. DOI: 10.17308/ geo.2019.4/2712.

- An investigation of atmospheric mercury accumulated in the snow cover from the urbanized coastal zone of the Baltic Sea, Poland / P. Siudek, L. Falkowska, M. Frankowski, J. Siepak // Atmospheric Environment. – 2014. – Vol. 95. – P. 10–19. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.06.016.
- Минералого-геохимическая характеристика снежного покрова в районах горнорудного производства / А.Ю. Опекунов, М.Г. Опекунова, С.Ю. Кукушкин, С.Ю. Янсон, И.Ю. Арестова, Н.А. Шейнерман, В.В. Спасский, Э.Э. Папян, Е.Ю. Елсукова // Геохимия. – 2021. – Т. 66. – № 7. – С. 659–672.
- 20. Ревич Б.А., Сает Ю.Е., Смирнова Р.С. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. М.: ИМГРЭ, 1990. 17 с.
- 21. Василенко В.Н., Назаров И.Н., Фридман Ш.Б. Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. 182 с.
- 22. Современное состояние вод р. Селенги на территории России по главным компонентам и следовым элементам / Е.П. Чебыкин, Л.М. Сороковикова, И.В. Томберг, Е.Н. Воднева, С.В. Рассказов, Т.В. Ходжер, М.А. Грачёв // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. № 5. С. 613–631.
- 23. Влияние химической пробоподготовки на определение высоких содержаний редкоземельных и высокозарядных элементов в геологических образцах методами ИСП-АЭС и ИСП-МС (на примере пород и руд месторождения «Томтор») / Б.Ю. Сарыг-оол, Л.Н. Букреева, И.Н. Мягкая, А.В. Толстов, Е.В. Лазарева, С.М. Жмодик // Журнал СФУ. Химия. 2020. Т. 13. № 4. С. 593–605. DOI: 10.17516/1998-2836-0208.
- 24. Карбонаты и источники флюидов руд и метасоматитов Ермаковского флюорит-бертрандит-фенакитового месторождения (Западное Забайкалье) / Г.С. Рипп, И.А. Избродин, А.Г. Дорошкевич, М.О. Рампилов, Е.И. Ласточкин, В.Ф. Посохов // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 9. С. 1641–1652. DOI: 10.15372/GiG20160904.
  25. The "North American Shale Composite": its compilation, major and trace element characteristics / L.P. Gromet, R.F. Dymek,
- The "North American Shale Composite": its compilation, major and trace element characteristics / L.P. Gromet, R.F. Dymek, L.A. Haskin, R.L. Korotev // Geochimica et cosmochimica Acta. – 1984. – Vol. 48. – P. 2469–2482 DOI: 10.1016/0016-7037(84)90298-9.
- 26. Куприянова И.И., Шпанов Е.П., Скоробогатова Н.В. Ермаковское флюорит-бериллиевое месторождение уникальный минералогический памятник природы // Разведка и охрана недр. 2006. № 4. С. 20–26.
- 27. Лыхин Д.А. Рудоносный магматизм Западно-Забайкальской бериллиевой провинции: возраст, состав, источники (на примере Ермаковского, Оротского, Ауникского и Амандакского месторождений): автореф. дис. ... канд. наук. – М., 2011. – 31 с.
- Редкоземельные элементы в подземных водах томского водозабора / В.К. Попов, Е.Ю. Пасечник, П.И. Проценко, О.Ю. Гончаров // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 6. С. 97–105.
- 29. Batayneh A.T. Toxic (aluminum, beryllium, boron, chromium and zinc) in groundwater: health risk assessment // International Journal of Environmental Science and Technology. 2012. Vol. 9 P. 153–162. DOI: 10.1007/s13762-011-0009-3.
- 30. Toxicity of rare earth elements: an overview on human health impact / A.A. Brouziotis, A. Giarra, G. Libralato1, G. Pagano, M. Guida1, M Trifuoggi // Frontiers in Environmental Science. 2022. Vol. 10. P. 948041. DOI: 10.3389/fenvs.2022.948041.
- 31. Касимов Н.С., Власов Д.В. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии // Вестник Московского университета. Серия 5. География. 2015. № 2. С. 7–17.
- 32. Влияние твердых взвешенных частиц атмосферного воздуха населенных пунктов на здоровье человека / А.С. Холодов, К.Ю. Кириченко, К.С. Задорнов, К.С. Голохваст // Вестник КамчатГТУ. 2019. № 49. С. 81–88.
- 33. Geršek M., Gosar M. Meltwater chemistry and characteristics of particulate matter deposited in snow as indicators of anthropogenic influences in an urban area // Environmental Geochemistry and Health. – 2021. – Vol. 43. – P. 2583–2595. DOI: 10.1007/ s10653-020-00609-z.

### Информация об авторах

Алексей Максимович Плюснин, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией гидрогеологии и геоэкологии, Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6a; plyusnin@ginst.ru; https://orcid.org/0000-0001-9380-7281

**Елена Рафаиловна Гарипова**, аспирант Геологического института им. Н.Л. Добрецова СО РАН, Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6a; garipova1987@mail.ru; https://orcid.org/0009-0002-7377-9783

Александр Викторович Украинцев, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории гидрогеологии и геоэкологии Геологического института им. Н.Л. Добрецова СО РАН, Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6a; ukraintsev87@bk.ru; https://orcid.org/ 0000-0001-6919-0736

**Михаил Константинович Чернявский**, кандидат географических наук, научный сотрудник лаборатории гидрогеологии и геоэкологии Геологического института им. Н.Л. Добрецова СО РАН, Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6a; mitchel1977@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-1426-3998

**Дашима Ивановна Жамбалова**, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории гидрогеологии и геоэкологии Геологического института им. Н.Л. Добрецова СО РАН, Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6a; <u>dachima@mail.ru</u>; https://orcid.org/0000-0002-0230-6973

Поступила в редакцию: 08.12.2023 Поступила после рецензирования: 19.02.2024 Принята к публикации: 01.10.2024

### REFERENCES

- 1. Miler M., Bavec S., Gosar M. The environmental impact of historical Pb-Zn mining waste deposits in Slovenia. *Journal of Environmental Management*, 2022, vol. 308, pp. 114580. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.114580.
- Heredia B., Tapia R., Young B.J., Hasuoka P., Pacheco P., Roqueiro G. Phytoextraction of Cu, Cd, Zn and As in four shrubs and trees growing on soil contaminated with mining waste. *Chemosphere*, 2022, vol. 308, pp. 136146. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136146.
- 3. Cooke C.A., Emmerton C.A., Drevnick P.E. Legacy coal mining impacts downstream ecosystems for decades in the Canadian Rockies. *Environmental Pollution*, 2024, vol. 344, pp. 123328. DOI: 10.1016/j.envpol.2024.123328.
- Ning L., Yuhang G., Liguan W., Qizhou W., Dairong Y., Shugang Z., Tao L. Evaluation and quantitative characterization for the ecological environment impact of open pit mining on vegetation destruction from landsat time series: a case study of Wulishan limestone mine. *Ecological Indicators*, 2024, vol. 158, pp. 111371. DOI: 10.1016/j.ecolind. 2023.111371.
- 5. ITS 17-2021. Information technology guide to the best available technologies. Disposal of production and consumption waste. Moscow, NDT Bureau Publ. House, 2021. 171 p. (In Russ.)
- 6. Plyusnin A.M., Dabaeva V.V., Zhambalova D.I., Peryazeva E.G., Tashlikov V.S. Geochemistry of rare earth elements in tailings of mining and processing of tungsten ore. *Geodynamics and minerageny of northern and central Asia*. Ulan-Ude, Buryat State University named after Dorzhi Banzarov Publ., 2018. pp. 297–299. (In Russ.)
- Plyusnin A.M., Voronina Yu.S., Ukraintsev A.V., Chernyavskii M.K., Peryazeva E.G., Chebykin E.P. Atmospheric pollution from a storage of tungsten–molybdenum ore mining and processing wastes. *Geochemistry*, 2023, vol. 61, no. 12, pp. 1293–1307. (In Russ.)
- 8. Chenery S.R., Izquierdo M., Marzouk E., Klinck B., Palumbo-Roe B., Tye A.M. Soil-plant interactions and the uptake of Pb at abandoned mining sites in the Rookhope catchment of the N. Pennines, UK a Pb isotope study. *Science of The Total Environment*, 2012, vol. 433, pp. 547–560. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.03.004.
- Zychowski K.E., Wheeler A., Sanchez B., Harmon M., Steadman Tyler C.R., Herbert G., Lucas S.N., Ali A.-M., Avasarala S., Kunda N., Robinson P., Muttil P., Cerrato J.M., Bleske B., Smirnova O., Campen M.J. Toxic effects of particulate matter derived from dust samples near the Dzhidinski ore processing mill, Eastern Siberia, Russia. *Cardiovascular Toxicology*, 2019, vol. 19, pp. 401–411. DOI: 10.1007/s12012-019-09507-y.
- 10. Kupriyanova I.I., Shpanov E.P., Galchenko V.I. Ermakovskoe fluorite-beryllium deposit (Western Transbaikalia, Russia). Moscow, VIMS Publ., 2009. 308 p. (In Russ.)
- 11. Kupriyanova I.I. Ecological situation at the territory of Kizhinginsky quarry. *Razvedka i okhrana nedr*, 2008. no. 7, pp. 65–68. (In Russ.)
- 12. Kislov E.V., Imetkhenov A.B., Sandakova D.M. Yermakovskoe fluorite-beryllium deposit: avenues for improving ecological security of revitalization of the mining operations. *Geography and natural resources*, 2010, no. 4, pp. 324–329. (In Russ.)
- Tammy T.P., Ding M., Ehler D.S., Foreman T.M., Kaszuba J.P., Sauer N.N. Beryllium in the environment: a review. *Journal of environmental science and health*, 2003, vol. 38, pp. 439–469. DOI: 10.1081/ese-120016906.
- 14. Filov V.A. Beryllium and its compounds: environment, toxicology, hygiene. *Russian Chemical Journal*, 2004, no. 2, pp. 76–86. (In Russ.)
- 15. Smithwick R.W., Bowman D.H., Oatts T.J. Beryllium characterization in soils by selective extraction. *Talanta*, 2021, vol. 223, pp. 121742. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121742.
- Islam Md.R., Sanderson P., Payne T.E., Johansen M.P., Naidu R. Desorption and migration behavior of beryllium from contaminated soils: insights for risk-based management. *Journal Acs Omega*, 2021, vol. 6, pp. 30686–30697. DOI: 10.1021/ acsomega.1c04572.
- 17. Plyusnin A.M., Sandakova D.M. Migration of toxic elements within the Ermakovskoye fluorite-bertrandite-phenakite deposit. *VSU Bulletin. Series: Geography. Geoecology*, 2019, no. 4, pp. 49–56. (In Russ.) DOI: 10.17308/ geo.2019.4/2712.
- Siudek P., Falkowska L., Frankowski M., Siepak J. An investigation of atmospheric mercury accumulated in the snow cover from the urbanized coastal zone of the Baltic Sea, Poland. *Atmospheric Environment*, 2014, vol. 95, pp. 10–19. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.06.016.
- Opekunov A.Yu., Opekunova M.G., Kukushkin S.Yu., Yanson S.Yu., Arestova I.Yu., Sheinerman N.A., Spasskii V.V., Elsukova E.Yu., Papyan E.E. Mineralogical-geochemical characteristics of the snow cover in areas with mining and oreprocessing facilities. *Geochemistry*, 2021, vol. 66, no. 7, pp. 711–724. (In Russ.)
- 20. Revich B.A., Saet Yu.E., Smirnova R.S. *Methodological recommendations for assessing the degree of atmospheric air pollution in populated areas by metals based on their content in snow cover and soil*. Moscow, IMGRY Publ., 1990. 17 p. (In Russ.)
- 21. Vasilenko V.N., Nazarov I.N., Fridman S.B. *Monitoring of snow cover pollution*. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1985. 182 p. (In Russ.)
- Chebykin E.P., Sorokovikova L.M., Tomberg I.V., Vodneva E.N., Rasskazov S.V., Khodzher T.V., Grachev M.A. Modern state of water in the Selenga river at the territory of Russia over major components and trace elements. *Chemistry for sustainable development*, 2012, vol. 20, no. 5, pp. 613–631.
- 23. Saryg-ool B.O.Yu., Bukreeva I.N., Myagkaya I.N., Tolstov A.V., Lazareva E.V., Zhmodik S.M. Influence of sample pretreatment on the analysis of high contents of rare-earth and high field strength elements in geological samples by ICP-AES and ICP-MS (case study of the Tomtor Deposit). *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2020, vol. 13, no. 4, pp. 593–605. (In Russ.)DOI: 10.17516/1998-2836-0208.
- 24. Ripp G.S., Izbrodin I.A., Doroshkevich A.G., Rampilov M.O., Lastochkin E.I., Posokhov V.F. Carbonates and sources of fluids in ores and metasomatites of the Ermakovka fluorite-bertrandite-phenacite deposit (western Transbaikalia). *Russian geology and geophysics*, 2016, vol. 57, no. 9, pp. 1641–1652. (In Russ.) DOI: 10.15372/GiG20160904.
- 25. Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The "North American Shale Composite": its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 1984, vol 48, pp. 2469–2482. DOI: 10.1016/0016-7037(84)90298-9.

- 26. Kupriyanova I.I., Shpanov E.P., Skorobogatova N.V. Ermakovskoe fluorite-beryllium deposit is a unique mineralogical natural monument. *Exploration and protection of subsoil*, 2006, no. 4, pp. 20–26. (In Russ.)
- 27. Lykhin D.A. Ore-bearing magmatism of the Western Transbaikal beryllium province: age, composition, sources (on the example of the Ermakovsky, Orotsky, Auniksky and Amandaksky deposits). Cand. Diss. Abstract. Moscow, 2011. 31 p. (In Russ.)
- 28. Popov V.K., Pasechnik E.Yu., Protsenko P.I., Goncharov O.Yu. Rare earth element content in groundwater of Tomsk water intake. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 6, pp. 97–105. (In Russ.)
- 29. Batayneh A.T. Toxic (aluminum, beryllium, boron, chromium and zinc) in groundwater: health risk assessment. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 9, pp. 153–162. DOI: 10.1007/s13762-011-0009-3.
- 30. Brouziotis A.A., Giarra A., Libralato1 G., Pagano G., Guida1 M., Trifuoggi M. Toxicity of rare earth elements: An overview on human health impact. *Frontiers in Environmental Science*, 2022, vol. 10, pp. 948041. DOI: 10.3389/fenvs.2022.948041.
- 31. Kasimov N.S. Vlasov D.V. Clarkes of chemical elements as comparison standards in ecogeochemistry. *Bulletin of Moscow University. Episode 5. Geography*, 2015, no. 2, pp. 7–17. (In Russ.)
- 32. Kholodov A.S., Kirichenko K.Y., Zadornov K.S., Golokhvast K.S. Effect of particulate matter in the air of residential areas on human health. *Bulletin of KamchatSTU*, 2019, no. 49, pp. 81–88. (In Russ.)
- 33. Geršek M., Gosar M. Meltwater chemistry and characteristics of particulate matter deposited in snow as indicators of anthropogenic influences in an urban area. *Environmental Geochemistry and Health*, 2021, vol. 43, pp. 2583–2595. DOI: 10.1007/s10653-020-00609-z.

### Information about the authors

**Alexey M. Plyusnin**, Dr. Sc., Head of the Laboratory of Hydrogeology and Geoecology, N.L. Dobretsov Geological Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 6a, Sakhyanova street, Ulan-Ude, 670047, Russian Federation; plyusnin@ginst.ru; https://orcid.org/0000-0001-9380-7281

**Elena R. Garipova**, Postgraduate Student, N.L. Dobretsov Geological Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 6a, Sakhyanova street, Ulan-Ude, 670047, Russian Federation; garipova1987@mail.ru; https://orcid.org/0009-0002-7377-9783

**Alexander V. Ukraintsev**, Cand. Sc., Scientific Researcher, N.L. Dobretsov Geological Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 6a, Sakhyanova street, Ulan-Ude, 670047, Russian Federation; ukraintsev87@bk.ru; https://orcid.org/0000-0001-6919-0736

**Mikhail K. Chernyavskii**, Cand. Sc., Scientific Researcher, N.L. Dobretsov Geological Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 6a, Sakhyanova street, Ulan-Ude, 670047, Russian Federation; mitchel1977@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-1426-3998

**Dashima I. Zhambalova**, Cand. Sc., Scientific Researcher, N.L. Dobretsov Geological Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 6a, Sakhyanova street, Ulan-Ude, 670047, Russian Federation; dachima@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-0230-6973

Received: 08.12.2023 Revised: 19.02.2024 Accepted: 01.10.2024 UDC 550/553.2:691.022(076) DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4476

# Porous aggregate developed with the use of coal-containing clays of the Angren field

### Kh.Kh. Kamilov, T.T. Shakirov, N.A. Muminova, D.R. Abdazov $^{oxtimes}$

Tashkent University of Architecture and Civil Engineering, Uzbekistan, Tashkent

<sup>⊠</sup>dilshod\_abdazov@yahoo.com

**Abstract.** *Relevance.* One of the ways to solve the issues of resource and energy conservation is the production and use of porous aggregates. Porous aggregates allow obtaining effective lightweight concrete for thermal insulation, wall panels, monolithic walls and other load-bearing structures, contribute to the increase of energy efficiency, improvement of thermal insulation, reliability, increase of fire resistance, frost resistance and seismic resistance of buildings, reduction of their weight. Therefore, in the production of porous aggregates, the primary task is the use of industrial waste and products of their processing. Solving these problems leads not only to saving valuable natural resources, but also to solution of environmental problems. *Aim.* Development of compositions and study of properties of porous aggregate based on bentonite clay of Navbakhar deposit and coal-containing clay of Angren brown coal deposit. *Object.* Coal-containing clay of Angren brown coal deposit, bentonite clay of Navbakhar deposit and artificial porous aggregate based on them. *Methods.* Chemical, energy-dispersive X-ray, X-ray phase and infrared spectroscopic analysis, scanning electron microscopy, mathematical modeling, etc. *Results.* The authors have determined chemical and mineralogical compositions of the clays used. Using the mathematical modeling method they developed the regression equations describing the effects of the amount of bentonite clay in the batch, firing temperature and isothermal holding time on the bulk density and water absorption of the porous aggregates. The resulting porous aggregates with a bulk density of 395 to 690 kg/m<sup>3</sup> have a compressive strength in a cylinder of 2.74 to 6.46 MPa, respectively. It was found that the aggregates obtained meet the requirements of regulatory documents.

**Keywords:** mineral rocks, industrial waste, secondary materials, porous aggregate, composition, optimization, batch, coalcontaining clay, bentonite clay, glass phase, lightweight concrete

**For citation:** Kamilov Kh.Kh., Shakirov T.T., Muminova N.A.Q., Abdazov D.R. Porous aggregate developed with the use of coal-containing clays of the Angren field. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assest Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 87–103. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4476

УДК 550/553.2:691.022(076) DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4476

# Пористый заполнитель, разработанный с использованием углесодержащей глины Ангренского месторождения

## Х.Х. Камилов, Т.Т. Шакиров, Н.А. Муминова, Д.Р. Абдазов

Ташкентский архитектурно-строительный университет, Ташкент, Узбекистан

<sup>™</sup>dilshod\_abdazov@yahoo.com

Аннотация. Актуальность. Одним из путей решения вопросов ресурсо- и энергосбережения является производство и применение пористых заполнителей. Пористые заполнители позволяют получать эффективные легкие бетоны для теплоизоляции, стеновых панелей, монолитных стен и других несущих конструкций, что способствует повышению энергоэффективности, улучшению теплоизоляции, надежности, повышению огнестойкости, морозостойкости и сейсмостойкости зданий, снижению их массы. Поэтому при производстве пористых заполнителей первоочередой задачей является использование отходов промышленности и продуктов их переработки. Решение этих задач с одной стороны приводит к экономии ценного природного сырья, а с другой – к решению экологических задач. Цель: разработка составов и исследование свойств пористого заполнителя на основе углесодержащей глины Ангренского буроугольного месторождения и бентонитовой глины Навбахорского месторождения. *Объект*: углесодержащая глина Ангренсого месторождения бурого угля, бентонитовая глина Навбахорского месторождения и искусственный пористый заполнитель на их основе. *Методы*: химический, энергодисперсионный рентгеновский и рентгенофазовый анализы, инфракрасная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, математическое моделирование и др. *Результаты*. Определены химический и минералогический составы использованных глин. Методом математического моделирования разработаны уравнения регрессии, описывающие влияние количества бентонитовой глины в шихте, температуры обжига и времени изотермической выдержки на насыпную плотность и водопоглащение пористого заполнителя. Полученные пористые заполнители с насыпной плотностью от 395 до 690 кг/м<sup>3</sup> имеют соответственно прочность при сдавливании в цилиндре от 2,74 до 6,46 МПа. Установлено, что полученные заполнители отвечают требованиям нормативных документов.

**Ключевые слова:** минеральные породы, промышленные отходы, вторичные материалы, пористый заполнитель, состав, оптимизация, шихта, углесодержащая глина, бентонитовая глина, стеклофаза, легкие бетоны

**Для цитирования:** Пористый заполнитель, разработанный с использованием углесодержащей глины Ангренского месторождения / Х.Х. Камилов, Т.Т. Шакиров, Н.А. Муминова, Д.Р. Абдазов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 87–103. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4476

### Introduction

At present, the solution of problems of increasing resource and energy conservation of building materials and products by reducing material and energy costs both in their production and in the construction and operation of buildings is very relevant. This is due to the fact that a significant part of energy costs falls on the stages of manufacturing building materials and products and the operation of construction objects [1–4].

Energy and resource conservation is achieved primarily through the use of energy-saving materials and their production technologies. One of the ways to solve these problems is to reduce energy loss in residential buildings, energy consumption for heating in winter and for air conditioning in summer by increasing the heat transfer resistance of enclosing structures [1, 4-5]. In this regard, lightweight concrete on artificial porous aggregates occupies an important place for their production in modern industrial construction from precast and monolithic products and structures. Porous aggregates make it possible to obtain effective lightweight concrete for thermal insulation, wall panels, monolithic walls and other load-bearing structures, and as a result, the use of lightweight concrete based on them helps to increase energy efficiency, improve thermal insulation, reliability, increase fire resistance, frost resistance and seismic resistance of buildings, reduce their weight, save resources and costs in construction [4–6].

In Uzbekistan, expanded clay gravel is practically the only porous aggregate produced [2]. As is known, various types of raw materials of natural and artificial origin are used to produce expanded clay. Among the natural ones, clay rocks, some stone-like clay rocks – clay shales, argillites, which, when fired at high speed in the temperature range of 1000–1250°C, form light porous materials [7–11].

A distinctive feature of clays for the production of expanded clay is swelling during firing, characterized by a swelling coefficient that depends on the chemical and mineralogical composition of the raw materials used [7–9, 11, 12]. Therefore, the suitability of clay raw materials for the production of expanded clay is established by studying its properties.

Many studies [7-19] are known related to improving the technological properties of clays, to obtain a porous aggregate, adding various mineral and organic additives and improving the quality of the resulting material. All these studies are aimed at increasing the swelling coefficient of the original raw materials, reducing the firing temperature, increasing the output of expanded clay, improving its quality and reducing the cost. In this direction, the works of scientists from Uzbekistan are also known [20-27], which are aimed at obtaining expanded clay and expanded clay-like lightweight aggregates from local raw materials. For example, in their studies, they used coal-containing clay and loam as raw materials for obtaining artificial aggregates [20, 21], 10% coal-containing clay and 90% dacite porphyry [21], 20% clay and 80% quartz porphyry containing coal industry waste [22], an additive to bentonite clay of loess rocks and waste of the cardboard and paper industry [25], dune sands and oil waste [24], waste – soda production sludge and licorice root processing waste [25–27]. The analysis shows that they achieved a decrease in the firing temperature of expanded clay gravel granules to 1100°C and, at the same time, the obtained material met the strength requirements of regulatory documents [28]. However, due to the complexity of the batch composition, such a porous aggregate is not produced.

Despite this, as it is noted above, in Uzbekistan, porous aggregates are used to produce almost only expanded clay gravel, the quality and volume of production of which cannot ensure the implementation of the industrial construction plan for civil and industrial facilities in the future due to the limited reserves of clay for its production and low mechanical strength. Therefore, lightweight concretes based on artificial porous aggregates from local raw materials and industrial waste are of particular importance for construction, which allows for a significant expansion of the mineral base and reduction in production costs. Despite this, the primary task in the production of porous aggregates is the use of industrial waste and products of their processing. Solving these problems leads not only to saving valuable natural resources, but also to solution of environmental problems.

The way out of the current situation in the production of porous aggregates on an industrial scale is possible by replacing the scarce clay raw materials (montmorillonite, argillite and other clays) with waste from the Angren coal deposit, containing kaolinite clay and up to 40% coal (coal containing kaolinite clay). Local rocks – bentonite clays, as low-melting and widespread in the Navoi region, are used as the second component of the porous aggregate, which allows for a sharp reduction in energy and resource costs.

### **Geological characteristics**

The Navbakhar bentonite clay deposit is located in the Navbakhar district of the Navoi region, on the southwestern slope of the South Nurata ridge, 12 km north of the village of Kalkanota. Confirmed reserves amount to 7142.6 thousand tons. Industrial horizons of bentonite clays are located in the Eocene section and form the wings of an asymmetric synclinal fold extending for a distance of 3 km along the sublatitudinal [29, 30]. Clay is mined by open-pit mining (Fig. 1, *a*). Bentonite (Fig. 1, *b*) and carbonate-palygorskite clays of the Navbakhar deposit are confined to the Lower Eocene section (Ypresian stage) [31].

In the mineral composition of bentonite clays, montmorillonite predominates, the content of which reaches 80%, and illite is secondary (10–25%). Quartz,

cristobalite, iron hydroxides, calcite, palygorskite, halloysite, alunite, jarosite, etc. are found as impurities. According to their physicochemical properties, they are divided into alkaline and alkaline-earth varieties [32–34]. Bentonite clays of the deposit overlap carbonate-palygorskite clays. To obtain a porous aggregate, we will use alkaline bentonites of this deposit. They dissolve slowly in water, but swell strongly [33, 34].

The Angren brown coal deposit is located in the Akhangaran River valley, southeast of Tashkent, in the Chatkal-Kurama region of the Middle Tien Shan [34]. The deposit is confined to Jurassic deposits of two suites: coal-bearing (lower and middle sections) and kaolin (upper section) [35–38]. It is characterized by a specific structure and lithological-petrological composition of the pre-Mesozoic basement, has a complex of Jurassic formations inherent only to it and is distinguished by multiple activation of Mesozoic Cenozoic volcanic activity [36].

The geological structure of the deposit includes the following deposits: Quaternary (loess-like loams), Paleogene Turkestan and chalky (clays), Jurassic kaolin (variegated kaolins), Jurassic supracoal (gray kaolins and argillites), Jurassic coal (intrastratal rocks), Paleogene (limestones), Paleozoic (primary kaolins), Jurassic (coal). The coal deposit is a complex coal bed with a thickness of 7 to 70 m [34]. The area of distribution of the coal-bearing suite within the Angren deposit is 70 km<sup>2</sup> (Fig. 2). The main coal content of the deposit is represented by a thick brown coal bed consisting of two packs (Fig. 3). The thickness of the entire coal deposit varies from 40 m on the southeastern wing of the syncline to 100 m on the western wing; to the south its thickness decreases to 5 m [36].



Fig. 1. a) Navbakhar deposit of bentonite clay; b) bentonite clay Puc. 1. a) Навбахарское месторождение бентонитовый глины; b) бентонитовая глина



Fig. 2. Angren brown coal deposit. Zoning of formations underlying the kaolin suite and Cretaceous–Paleogene deposits [32]: 1

 complex of volcanic rocks (Pz3); 2 - weathering crust (T–J); 3 - boundary of the distribution of the coal-bearing formation. Zones of equal thickness of coal deposits: 4 - up to 10 m; 5 - 10–30 m; 6 - 30–50 m; 7 - over 50 m; 8 - zone of formation dilution; 9 - lines of violations; 10 - lines of structural-facial profiles; 11 - estimated contours

Рис. 2. Ангренское буроугольное месторождение. Зональность формаций, залегающих под каолиновой свитой и мелпалеогеновыми отложениями [32]: 1 – комплекс вулканогенных пород (РгЗ); 2 – кора выветривания (T–J); 3 – граница распространения угленосной свиты. Зоны равных мощностей угольной залежи: 4 – до 10 м; 5 – 10–30 м; 6 – 30–50 м; 7 – свыше 50 м; 8 – зона разубоживания пласта; 9 – линии нарушений; 10 – линии структурнофациальных профилей; 11 – предполагаемые контуры



**Fig. 3.** Geological profile of the Angren brown coal deposit [32]: 1 – coal; 2 – interlayering of coal and rock, clayey coals; 3 – siltstones and clays; 4 – sandstones; granular sandstones; 5 – weathering crust; 6 – effusive rocks of the Upper Paleozoic, not affected by weathering

**Рис. 3.** Геологический профиль Ангренского буроугольного месторождения [32]: 1 – уголь; 2 – переслаивание угля и породы, угли глинистые; 3 – алевролиты и глины; 4 – песчаники; зернистые песчаники; 5 – кора выветривания; 6 – эффузивные породы верхнего палеозоя, не затронутые выветриванием

The rocks are taken to external and internal waste dumps (Fig. 4). The external waste dumps are located on the left bank of the Angren River, they extend for several kilometers and occupy an area of more than 1,200 hectares. The internal waste dumps of the open pit are intended for the separate storage of gray, variegated and intercoal kaolins, which are raw materials for the ceramic, refractory and aluminum industries [38].



Fig. 4. a) Angren brown coal deposit quarry; b) coal-containing clay Puc. 4. a) Ангренский карьер буроугольного месторождения; b) углесодержащая глина

The state balance of mineral reserves as of 01.01.2016 on the territory of the Republic of Uzbekistan takes into account reserves of expanded clay raw materials - 16 deposits, amounting to 128174 thousand m<sup>3</sup> in categories A + B + C1, C2 - 47156 thousand. Off-balance reserves – 20894 thousand m<sup>3</sup> [37, 38]. However, in the production of porous aggregates, the primary task is the use of industrial waste and products of their processing. Solving these problems leads not only to saving valuable natural resources, but also to solution of environmental problems. Therefore, the priority problems and tasks that need to be solved, first of all, include the development of methods for obtaining substances with a controlled structure, which will allow the creation of materials with unusual mechanical properties, density, porosity, etc. [39].

The aim of the research is to develop compositions and study the properties of porous aggregate based on bentonite clay of the Navbakhar deposit and coalcontaining clay of the Angren brown coal deposit.

### Materials and methods

The coal-containing clay was obtained from the Angren brown coal deposit, 62 m below the surface, between two coal seams. Bentonite clay was obtained directly from the Navbakhar bentonite clay deposit located in the Navoi region. The chemical composition of the clays used in the studies was determined at the Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan.

The elemental composition of the studied clay samples was obtained using a Zeiss EVO MA 150 scanning electron microscope (SEM) equipped with an Oxford Instruments X-act instrument for energydispersive X-ray (EDX) analysis at an accelerating voltage of 20 keV. These studies were conducted at the Center for Advanced Technologies of the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan. X-ray phase analysis was performed using a Rigaku MiniFlex 600 diffractometer with a copper anode.

IR spectroscopic studies were carried out on a SHIMADZU infrared Fourier spectrometer (range  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ , resolution  $4 \text{ cm}^{-1}$ ). The spectra were interpreted using basic software that implements automatic measurement of spectra, has means for graphic display of spectra and their fragments and forms work with the user's spectrum library.

DTA and TGA analysis was performed on a SHIMADZU DTG-60 instrument (Japan). The studies were carried out in an argon environment of 80 ml/min, the heating rate was 10°C/min.

Optimization of the compositions of the aggregate mixture, sintering technological modes, was carried out using the method of mathematical planning of experiments [40, 41]. To describe the studied properties, a second-order multifactorial plan with three variable factors was used.

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + \dots + a_n x_n^2$$
,

where Y is the optimization parameter;  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  are the variable factors;  $b_0$ , ...  $b_n$  are the coefficients of the regression equation.

### **Preparation of materials**

Raw clays were dried in a laboratory drying chamber at a 105°C for 24 hours. The dried clays were ground in a ball mill, after which they were sifted through a 0.14 mm sieve.

To prepare a batch of porous aggregates granules, dry clays were mixed in the required proportions in a laboratory mixer until a homogeneous mass was obtained. Then 20-22% water was added to this mass and mixed until a homogeneous plastic dough was obtained. Granules of porous aggregate were prepared in a laboratory extruder. The rod coming out of the extruder is cut with a knife into pieces of 5–10 mm long. Raw grains were dried in a drying cabinet at 110°C to a constant mass for 5 hours or more. The dried aggregate grains were fired in a chamber furnace heated to 1100°C. The characteristics of the porous aggregate were determined in accordance with current standards [28].

### **Results and discussion** *Characteristics of clays*

The term clay refers to a natural material consisting mainly of fine-grained minerals, which is usually plastic in adequate water content and hardens when dried or fired [42, 43].

Clay minerals such as kaolinite, smectite, chlorite, micas are the main components of clay raw materials and are formed in the presence of water. They are known as hydrous layered silicate containing silica, alumina and water with variable amounts of inorganic ions such as  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , which are either in the interlayer space or on the planetary surface. Clay minerals are also characterized by the presence of two-dimensional sheets of tetrahedral (SiO<sub>4</sub>) and octahedral (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [44].

Analysis of the chemical composition of the studied clays (Table 1) showed that the studied samples have approximately the same silica content, while the metal oxide content varies. In both clays, silicon and aluminum oxides are the main rock-forming elements. The SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio when recalculated for coal-containing clay is 2, and for bentonite clay is 3.52. The significant iron content in bentonites indicates that it belongs to the montmorillonite mineral type. As is known [45], iron and magnesium can enter the montmorillonite lattice, partially replacing aluminum. Magnesium oxide in the studied clays is 0.21 for coal-containing clay and 2.19 for bentonite clay, respectively. The amount of potassium oxide in the clays is 0.815 and 2.53.

As is known [7, 8, 11–17, 46–51], artificial lightweight aggregates are formed by rapid heating at high temperature of materials with the ability to expand. The structure of the artificial porous aggregates during firing is formed due to the formation of gas and very viscous liquid phase. After cooling, the liquid phase turns into glass and forms voids [44–46]. As a result of firing, the material is exposed to high temperatures due to the decomposition of organic and inorganic components, gases in the form of CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> can be released. An increase in temperature and gas concentration (gas pressure) leads to an expansion of the volume of the material, known as swelling. SEM image of the surface of the coal-bearing clay sample (Fig. 5) shows that it is rough and porous. EDX analysis of its profile (Fig. 6) shows a strong signal of elemental silicon and aluminum exhibiting an optical absorption band with a maximum at 1.75–1.8 keV. There are also weak signals related to other chemicals (Ca, Ti and Fe). Table 2 presents the mineral components of the coal-bearing clay sample obtained by EDX analysis.

Analyzing the obtained results of the material and mineralogical composition of coal-containing clay, it can be assumed that a low amount of gas-forming substances during firing may not give the expected results in swelling. Also, the coal contained in this clay, due to the high melting point of this clay, will not be able to form the required porosity of the porous aggregate. However, scientists argue that this does not necessarily mean that dry granules will not swell, since a continuous increase in temperature partially hides the real possibility of expansion, since the samples do not have time to complete swelling before melting begins [50]. To improve the pyroplasticity of clay and increase the swelling coefficient, it is necessary to add additives containing a sufficient amount of gas-forming substances and the clay must reach pyroplasticity at the moment of gas formation.

According to the SEM image (Fig. 7), the surface of the bentonite clay sample is rough and porous. EDX analysis of its profile (Fig. 8) shows a strong signal of elemental silicon and aluminum, which also demonstrate an optical absorption band with a maximum at 1.75–1.8 keV. There are also weak signals related to other chemical substances (Ca, Ti, Na, K, Mg and Fe). Table 2 shows the mineral components of the coalcontaining clay sample obtained by EDX analysis.

Analyzing the obtained data from the study of Navbahor bentonite clay, we can conclude that this clay can even be used as an independent component for obtaining an artificial porous aggregate.

X-ray phase analysis of the studied clays showed (Fig. 9, *a*) that the X-ray diffraction pattern of coalcontaining clays shows peaks characteristic of kaolinite, quartz, and a small amount of illite and calcite. Clay minerals in coal shales consist mainly of kaolinite and illite [51], whereas marine shales contain abundant layers of illite or illite-smectite and only a small amount of kaolinite.

Table 1.Chemical composition of clay samplesТаблица 1.Химический состав проб глин

Name of day	Content in %, per air-dry substance/Содержание в %, на воздушно-сухое вещество									
Наименование глины	SiOn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	K-0	C20	TiOa	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	loss on ignition	
Hannenobanne Tymnbi	3102				1120	CaU	1102		ппп	
Coal containing clay/Углесодержащая глина	57.7	28.8	0.21	0.165	0.815	1.04	0.948	0.895	9.08	
Bentonite clay/Бентонитовая глина	55.3	15.7	2.19	1.24	2.53	3.31	0.8	6.81	12.12	



100µm

Fig. 5. SEM image of a sample of coal-containing clay Puc. 5. СЭМ-изображение образца углесодержащей глины



Fig. 6. EDX analysis of a sample of coal-containing clay Puc. 6. EDX-анализ образца углесодержащей глины



Fig. 7. SEM image of a bentonite clay sample Puc. 7. СЭМ-изображение образца бентонитовой глины



Fig. 8.EDX analysis of a bentonite clay samplePuc. 8.EDX-анализ образца бентонитовой глины

Table 2.	Mineral components of the studied clay samples
	according to EDX analysis

Таблица 2.	Минеральные	компоненты	исследуемых	об-
	разцов глин по	) EDX-анализу		

1			
Name of clay Наименование глины	Elements Элементы	Conditional concentration, % Условная концентрация, %	Mass, % Macca, %
	С	0.10	5.06
	0	9.47	54.81
Coal-containing	Al	2.33	15.06
clay	Si	3.19	23.75
Углесодержащая	Са	0.05	0.34
глина	Ti	0.08	0.57
	Fe	0.06	0.40
	0	5.97	49.88
	Na	0.25	2.35
	Mg	0.16	1.73
	Al	0.93	8.77
Bentonite clay	Si	2.67	25.77
Бентонитовая	Cl	0.14	1.34
1 Jirina	K	0.26	2.18
	Са	0.27	2.22
	Ti	0.06	0.54
	Fe	0.54	5.21

The kaolin group clay minerals consist of 1:1 dioctahedral layered structures with the general composition of  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . The polytypes are kaolinite, dickite and nacrite [52]. The crystal system type and class of kaolinite known as kaolinite 1A mineral has been identified. The results of polyquantitative X-ray phase analysis show that the content of clay minerals in the sample is 79.46%, indicating that clay minerals are the major component. Kaolinite is the dominant component of clay minerals with an average content of 79.26%.

Illite is a dioctahedral 2:1 layered silicate commonly found in soils and sedimentary rocks. The term illite is used for 2:1 minerals with a non-expanding layer and a

wide range of chemical compositions [52]. The quartz content of this clay was 20.54%.

From the analysis of the oxide content in the Navbakhar bentonite clay (Table 1) it can be seen that SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> also dominate in this clay. Unlike the coal-containing clay, its content of other oxides is much higher. The results of the X-ray phase analysis of this clay showed (Fig. 9, b) that the X-ray diffraction pattern of the clay contains diffraction maxima related to the montmorillonite mineral, a widespread clay mineral from the smectite group of the layered silicate subclass. The most widespread smectite mineral is Camontmorillonite, which means that the charge deficit of the layer is compensated by the interlayer calcium cation and water [53]. The montmorillonite content was 74%. In addition to the montmorillonite mineral (74%), the X-ray diffraction pattern of this clay also contains diffraction lines of quartz, calcite and traces of palygorskite. The Navbakhar deposit is considered the only deposit in the republic where three varieties of bentonite clay were discovered together: alkaline, alkaline earth and palygorskite [29, 30].



Fig. 9. Xray diffraction patterns of coal-containing clay (a) and bentonite clay (b)

**Рис. 9.** Рентгенограммы уголь содержащей глины (а) и бентонитовой глины (b)

Fig. 10 shows the infrared spectra of the studied clay samples. In this work, the assignment of the IR bands of the mineral spectra was used according to literature data [54-61]. In the IR spectrum of the coal-containing clay (Fig. 10, a), the bands at 3696, 3650 and 3620 cm<sup>-1</sup> are characteristic of the kaolin group. The bands at 3696 cm<sup>-1</sup> and about 3620 cm<sup>-1</sup> arise from internal surface OH groups [54–56]. The bands at 793 (Si-O) and 698 cm<sup>-1</sup> (Si-O) are also diagnostic for kaolinite. A wide OH stretching band in the region of 3620 cm<sup>-1</sup> in combination with a doublet of 831 cm<sup>-1</sup>, 750 cm<sup>-1</sup> (Fig. 10, *a*) indicates illite [57, 58]. These

bands arise as a result of deformation of Al-Mg-OH [59]. The spectrum also included negative bands of kaolinite, however, the doublet of the valence bands of quartz  $\{797, 778\}$  cm<sup>-1</sup> given in the literature [56, 60] could not be detected.



*Fig.* 10. Infrared spectra of coal-containing clay (a) and bentonite clay (b)



The IR spectrum of Navbakhar bentonite clay is shown in Fig. 10, b. The main component of bentonite is montmorillonite, which is the most widely known representative of the smectite group. Based on a comparative analysis of the spectra (Figs. 10, a and 10, b) of kaolinite and montmorillonite, the band at about 3695 cm<sup>-1</sup> (absent in the spectrum of montmorillonite) was attributed to the intra-surface OH groups of kaolinite (these groups are absent in the structure of montmorillonite), the band at 3620  $\text{cm}^{-1}$ , which is common to the spectra of kaolinite and montmorillonite, was attributed to internal OH groups [59]. In the spectrum of the sample, an intense band is observed at 1634  $\text{cm}^{-1}$ , attributed to the OH deformation of water. The doublet at 797 and 777 cm<sup>-1</sup> indicates the presence of quartz impurity in the sample [56, 61], which is confirmed by X-ray phase analysis.

The studied clays were also subjected to thermal analysis. The analyzer temperature range was set at 28–1000°C with a heating rate of 10°C per minute in an argon atmosphere. Thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA/DTA) of the studied clays at these temperatures (Fig. 11, 12) showed that their thermal decomposition occurs in three stages.

The first decomposition of the coal-containing clay (Fig. 11), occurs in the temperature range from 30 to 497°C, meaning the loss of adsorbed water and organic matter. According to TGA, the mass loss during the first decomposition is 4.84%.

The second decomposition was observed at temperatures from 497 to 874°C, which means dehydroxylation of kaolinite. In this case, structural OH is lost in the form of water, since kaolinite is converted to metakaolinite, which is expressed as follows [62]:

> $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (amorphous metakaolinite)+ $H_2O\uparrow$ .

As is known [62], at a temperature of 573°C a polymorphic transformation occurs and  $\alpha$ -quartz transforms into  $\beta$ -quartz. Since this polymorphic transformation is a reversible process, only volumetric changes occur in the mass of the sample without a change in mass. The mass loss in the temperature range from 497 to 874°C was 5.6%.



Fig. 11. Thermogravimetric and differential thermal (TGA/DTA) analyzes of kaolinite clay

Рис. 11. Термогравиметрический и дифференциальнотермический (ТГА/ДТА) анализы каолинитовой глины

The third decomposition was observed from 874 to 1000°C, at which crystallization of amorphous silica occurs with the formation of primary mullite or pseudomullite: Si-Al spinel with a mullite-like composition [62]. In this temperature range, the mass loss was 0.46%.

TGA/DTA analysis of Navbakhar bentonite clay (Fig. 12) showed that thermal decomposition also occurs in three stages. The first decomposition is indicated by endothermic dehydration (loss of sorbed moisture and interlayer free water), which occurs in the temperature range from 29 to 109°C. According to TGA, the mass loss during the first decomposition is 5.3%.

The second and third decompositions were observed at temperatures from 109 to 523°C and from 523 to 1000°C. According to [63], at temperatures of 200–235°C, inter-packet water is removed. Around 700°C, dehydroxylation and formation of the amorphous phase of metamontmorillonite occurs, and be-

tween 850 and 1000°C, solid-phase structural decomposition and crystallization of cordierite, mullite, Mgspinel, quartz, and cristobalite occurs [62]. The mass loss was 4.64 and 3.68%, respectively, in the second and third decompositions.



Fig. 12. Thermogravimetric and differential thermal (TGA/DTA) analyzes of bentonite clay

Рис. 12. Термогравиметрический и дифференциальнотермический (ТГА/ДТА) анализы бентонитовой глины

The obtained results of the studies of the chemical and mineralogical composition of clays made it possible to proceed to the optimization of the composition of the batch for obtaining a porous aggregate.

# Optimization of the batch composition for obtaining porous aggregates

The optimization of the composition and process parameters was performed using the method of mathematical planning of experiments. In this case, a second-order multifactorial plan was used. The bulk density and water absorption of the porous aggregates were used as the optimization parameter. The amount of bentonite clay in the batch, the firing temperature and the isothermal holding time were adopted as variable factors, the main levels of which were adopted based on the results of previous tests [2, 22] and literature data [47].

The intervals and levels of variation of the adopted variable factors are given in Table 3.

The dried aggregate grains were fired in a chamber furnace heated to 1100°C. It should be noted that when the furnace door is opened, the temperature inside the furnace drops to 800–850°C. The layer thickness is 40 mm. After loading with special dishes, the furnace door was closed back. Active combustion of coal and other organic substances occurs within 2.0 minutes. Raw grains are subjected to a sharp impact, the socalled "thermal shock". The temperature in the furnace was increased to 1100°C for 30 minutes. Isothermal holding (firing) at this temperature is 20–40 minutes depending on the dependence provided in the experimental design matrix. After the firing process, the hot grains were taken out of the furnace for further cooling in air to room temperature.

Table 3.	Intervals and levels of factor variation
Таблица З.	Интервалы и уровни варьирования факторо

		Factor levels Уровни факторов					
Factors Факторы	Variation intervals Интервалы варьи- рования	basic основной	upper +1 верхний +1	lower –1 нижний –1			
X <sub>1</sub> - amount of benton- ite clay in the charge X <sub>1</sub> – количество бентонитовой глины в шихте, %	20	70	90	50			
X <sub>2</sub> – firing temperature, °C X <sub>2</sub> – температура обжига, °C	50	1050	1100	1000			
X <sub>3</sub> – isothermal expo- sure time, min X <sub>3</sub> – время изотерми- ческой выдержки, мин	10	30	40	20			

After conducting a series of experiments provided in the matrix of experiments, calculating the significance of the coefficients and checking the adequacy, the following regression equations were obtained:

• for the bulk density of the porous aggregate:

$$Y_{\rho_0} = 425 - 159X_1 - 24X_2 - 17.5X_3 + 1.25X_1X_3 - -1.25X_2X_2 + 235X_1^2 - 60X_2^2 - 62.5X_2^2;$$
(1)

• for water absorption within 24 hours:

$$Y_w = 13,33 + 11,2X_1 - 2,67X_1^2 + 5,33X_2^2 + 2,33X_3^2; (2)$$

Based on the obtained formulas (1), graphs were constructed (Fig. 13) describing the influence of variable factors on the studied indicators. The coefficients calculated based on the results of the experiment show the significance of the influence of the adopted factors. Analysis of the obtained formulas (1) and graphs showed that the most influential factor on the bulk density of the porous aggregate was the consumption of bentonite clay in the batch  $(X_1)$ , since in absolute value its coefficient is the largest. This means that with an increase in the content of bentonite clay in the composition of the batch, the bulk density of the porous aggregate decreases. According to the influence, the remaining factors are located X<sub>2</sub>>X<sub>3</sub>. In the paired influence, factors X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> turned out to be insignificant. In the paired value, the influence of the coefficient of factors  $X_1$  and  $X_3$ , also  $X_2$  and  $X_3$  turned out to be equal, but with opposite signs. This means that with an increase in the values of  $X_1$  and  $X_3$ , the average density of the aggregate will increase. And for X<sub>2</sub> and X<sub>3</sub> in a paired value, to increase the bulk density, one of the factors must be negative.

The obtained formulas (1) and (2) allow to regulate the bulk density and water absorption of the porous aggregate in a wide range. Table 4 presents the physical and mechanical characteristics of the obtained compositions of artificial porous aggregates. The results of the studies show that an increase in the amount of bentonite clay, respectively, with a decrease in the amount of coal-containing clay in the composition of the charge leads to a decrease in the average density and strength when compressed in a cylinder. However, the water absorption of the porous aggregate also increases.



*Fig.* 13. Impact of isothermal holding time ( $X_2$ ) and firing temperature ( $X_3$ ) on the bulk density of the porous aggregate with the content of bentonite clay in the charge ( $X_1$ ) at: a)  $X_1$ =+1 (90%) and b)  $X_3$ = -1 (50%)

**Рис. 13.** Влияние времени изотермической выдержки (X<sub>2</sub>) и температуры обжига (X<sub>3</sub>) на насыпную плотность пористого заполнителя при содержании бентонитовой глины в шихте (X<sub>1</sub>) при: а) X<sub>1</sub>=+1 (90%) и б) X<sub>3</sub>= –1 (50%)

The surface color of the porous aggregate also depends on the ratio of components and the firing temperature (Fig. 14). As the coal containing mixture increases, the surface color changes from dark pink to light gray and has a large-porous structure. The surface of the aggregates also depends on the composition and firing temperature. The surface of the aggregates with a high content of bentonite clay (composition No. 2) has a glassy surface (Fig. 14, a), and the surface of the aggregates with a high amount of coal containing clay (composition No. 1) is light gray and has a matte surface. Apparently, such a matte surface is associated with a higher sintering temperature of kaolin clay compared to the sintering temperature of bentonite clay. This allows us to assume that such a aggregate surface will lead not only to higher adhesion to the cement stone, but also to an increase in the strength of lightweight concrete.



Таблица 4. Физико-механические характеристики составов искусственных пористых заполнителей

	Compone Соотнош понен	nt ratio, % ение ком- ітов, %	Characteristics of aggregate fired at 1100°C Характеристики заполнителя, обо- жжённого при 1100 °C					
Composition no Nº cocraвa	Bentonite clay Бентонитовая глина	Coal-containing clay Углесодержащая глина	Bulk density, kg/m³ Насыпная плотность, кг/м³	Compressive strength in a cylinder, MPa Прочность при сдав- ливании в цилиндре, МПа	Water absorption, % Водопоглощение, %			
1	50	50	686	6.46	8			
2	70	30	395	2.74	16			



**Fig. 14.** General view of porous aggregates (compositions according to Table 3, respectively) **Puc. 14.** Общий вид пористых заполнителей (составы, соответственно, по табл. 3)



Fig. 15. Images of the porous structure of porous aggregates of the compositions, respectively, according to Table 3: a) no. 2; b) no. 1



Fig. 15 shows SEM images of the porous structure of the obtained lightweight aggregates. Samples made of 70% bentonite clay and 30% carbon-containing clay (Fig. 15, *a*) have high porosity, where the opening and closing of pores of different sizes are uniformly distributed throughout the volume. The pore sizes range from 46 to 706 µm. The presence of open pores causes an increase in the water absorption of these aggregates.

The analysis of the microstructure of the chip of the sample made from the composition consisting of bentonite clay and coal-containing clay in a ratio of 1:1 by weight (Fig. 15, b) shows that one long pore with a length of 870 µm was found, and the size of the remaining pores fluctuates between 9.8 and 77 µm. The bulk of the pores had sizes from 30 to 65 µm. The formation of such a fine-pored structure can be explained by the fact that such pores were formed due to the burnout of coal particles and gas-forming substances, the content of which is less compared to composition 2. The bulk of the pores were closed, respectively, which leads to low water absorption compared to the samples prepared according to composition No. 2. The resulting porous aggregate meets the requirements of regulatory documents.

The indicators of technical and economic efficiency of production of the developed porous aggregate [64], which is 82738 sum/m<sup>3</sup> cheaper compared to expanded clay produced by the expanded clay plant in Gazalkent, Tashkent region, have been determined. Using the developed porous aggregate, compositions of heatinsulating and structural lightweight concrete of classes B-5 and B-20 and additives of superplasticizer Polyplast SP-3 have been developed, in the production of small wall blocks which allowed to reduce cement consumption by 20%, and the curing period in summer conditions – by 4.7 times.

A patent for a utility model (FAP 20220172) of the Intellectual Property Agency under the Ministry of Justice of the Republic of Uzbekistan was obtained for the compositions and technological parameters for obtaining the developed porous aggregate.

### Conclusion

Involvement of the Angren coal deposit waste containing kaolinite clay and up to 30% coal (coal containing kaolinite clay) in the production of porous aggregates allows increasing the raw material base and reducing damage to the environment. The chemical and mineralogical compositions of the clays used were determined. The influence of technological factors on the bulk density and water absorption of the aggregate was studied using mathematical modeling. The obtained equations made it possible to identify patterns in the influence of the amount of bentonite clay in the batch, the firing temperature and the time of isothermal holding on the bulk density and water absorption of the porous aggregate. The obtained porous aggregates with a bulk density from 395 to 690 kg/m<sup>3</sup> have, respectively, compression strength in a cylinder from 2.74 to 6.46 MPa.

It was established that porosity and bulk density depend on the composition and technological parameters of firing of the developed aggregate. It was established that the obtained aggregates meet the requirements of regulatory documents.

### REFERENCES

- 1. Abramyan S.G., Ishmametov R.Kh. Energy-efficient and resource-saving technologies in construction: monograph. Volgograd, VolGTU Publ., 2018. 232 p. (In Russ.)
- 2. Shakirov T.T. Technology of obtaining porous filler from quartz porphyry and coal mining waste for lightweight concrete: monograph. Tashkent, Umid Design Publ., 2023. 146 p. (In Russ.)
- Tae Sup Yun, Yeon Jong Jeong, Tong-Seok Han, Kwang-Soo Youm. Evaluation of thermal conductivity for thermally insulated concretes. Energy and Buildings, 2013, vol. 61, pp. 125–132. DOI: https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2013.01.043.
- 4. Dresvyannikova E.A., Gotuleva Yu.V. Energy-saving technologies in the production of building materials. Modern scienceintensive technologies, 2013, no. 8, pp. 301-302. (In Russ.)
- 5. Gorin V.M. Application of expanded clay concrete in construction - the path to energy and resource efficiency, safety of buildings and structures. Scientific, technical and production journal. Construction materials, 2010, no. 8, pp. 8–10. (In Russ.)
- 6. Pavlycheva E.A., Pikalov E.S. Modern energy-efficient structural and facing building materials. International Journal of Applied and Fundamental Research, 2020, no. 7, pp. 76–87. (In Russ.) Itskovich S. Aggregates for concrete. 2<sup>nd</sup> ed. Moscow, Higher. School Publ., 1983. 214 p. (In Russ.)
- 7.
- Itskovich S.M., Chumakov L.D., Bazhenov Yu.M. Technology of concrete aggregates. Moscow, Higher. School Publ., 1991. 272 p. (In Russ.)
- 9. Chandra S., Berntsson L. Lightweight aggregate concrete-science, technology, and applications. New York, William Andrew Publishing/Noyes, 2002. 430 p.
- 10. Makridin N.I., Maksimova I.N. Artificial porous fillers and lightweight concrete. Penza, PSUAS Publ., 2013. 324 p. (In Russ.)
- 11. Bernhardt M., Justnes H., Tellesbø H., Wiik K. The effect of additives on the properties of lightweight aggregates produced from clay. Cement and Concrete Composites, 2014, vol. 53, pp. 233–238. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.005.
- 12. Hussain F., Rehman F., Khushnood R.A., Khan Sh.A., Hamza A. Study of physical and mechanical behavior of artificial lightweight aggregate made of Pakistani clays. Construction and Building Materials, 2023, vol. 378, 131103. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131103
- 13. Rodrigues A.V., Bragança S.R. An evaluation of the increased expansion of clay aggregates fired at 1300 °C to maximize lightness for non-structural concrete. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2023, vol. 62, Iss. 1, pp. 56-65. DOI: https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.11.003

- 14. Cobo-Ceacero C.J., Moreno-Maroto J.M., Guerrero-Martínez M., Uceda-Rodríguez M., López A.B., García C.M., Cotes-Palomino T. Effect of the addition of organic wastes (cork powder, nut shell, coffee grounds and paper sludge) in clays to obtain expanded lightweight aggregates. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2023, vol. 62, Iss. 1, pp. 88–105. DOI: https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2022.02.007.
- 15. Moreno-Maroto J.M., Cobo-Ceacero C.J., Martínez-Rodríguez A.M., Conde-Sánchez A., González-Corrochano B., Alonso-Azcárate J., Uceda-Rodríguez M., López A.B., Martínez-García C., Cotes-Palomino T. Study of the synergistic impact of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and organic C on kaolin-based lightweight aggregates by a DOE (Mixture Experiments) approach. *Construction and Building Materials*, 2023, vol. 403, 133152. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133152
- Roces-Alonso E.A., González-Galindo J., Estaire J. Experimental study on grain failure of lightweight expanded clay aggregate under uniaxial and biaxial load conditions. *Powder Technology*, 2021, vol. 383, pp. 542–553. DOI: https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.01.052
- Roces E., Muñiz-Menéndez M., González-Galindo J., Estaire J. Lightweight expanded clay aggregate properties based on laboratory testing. *Construction and Building Materials*, 2021, vol. 313, 125486. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125486
- Moreno-Maroto J.M., González-Corrochano B., Martínez-Rodríguez A.M., Conde-Sánchez A., Cobo-Ceacero C.J., Alonso-Azcárate J., Uceda-Rodríguez M., López A.B., Martínez-García C., Cotes-Palomino T. Analyzing the role of Fe0 and Fe3+ in the formation of expanded clay aggregates. *Materials*, 2023, vol. 16, 5623. DOI: https://doi.org/10.3390/ma16165623
- 19. Shunfeng Wang, Long Yu, Fei Yang, Weikang Zhang, Linglin Xu, Kai Wu, Luping Tang, Zhenghong Yang. Resourceful utilization of quarry tailings in the preparation of non-sintered high-strength lightweight aggregates. *Construction and Building Materials*, 2022, vol. 334, 127444. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127444
- 20. Botvina L.M., Bilyalov K.B. Porous aggregate for lightweight concrete. *Construction and architecture of Uzbekistan*, 1976, no. 6, pp. 12–13. (In Russ.)
- 21. Boldova L.G. Effect of porogen on properties of quartzporite aggregate from construction sand. *Research of building materials and construction: collection of scientific works of TLACE.* Tashkent, 1986. pp. 38–43. (In Russ.)
- 22. Shakirov T.T. Porous aggregate for lightweight concrete based on quartz porphyry and coal mining waste. *Chemistry and chemical technology: achievements and prospects. Proc. of the IV All-Russian conference.* Kemerovo, November 27–28, 2018. Kemerovo, Kuzbass state tech. university named after T.F. Gorbachev Publ., 2018. pp. 528.1–528.4. (In Russ.)
- 23. Sattarov Z.M. Development of composition and technology for obtaining porous aggregate from loess rocks and waste from cardboard and paper production for lightweight concrete. Cand. Dis. Abstract. Tashkent, 1998. 20 p. (In Russ.)
- 24. Umurzakov E.K. *Obtaining porous aggregate from dune sands and oil waste, and concretes based on them*. Cand. Dis. Abstract. Tashkent, 1995. 20 p. (In Russ.)
- 25. Kadyrova Z.R., Purhanatdinov A.P., Niyazova Sh.M. Study of clay raw materials of Karakalpakstan for obtaining thermal insulation materials. *Refractories and technical ceramics*, 2018, no. 1–2, pp. 19–24. (In Russ.)
- Kadyrova Z.R., Purhanatdinov A.P., Niyazova Sh.M. Study of bentonite clays of Karakalpakstan for obtaining ceramic thermal insulation materials. *New refractories*, 2020, no. 9, pp. 3–5. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-9-4-7
- Nimchik A.G., Usmanov K.L., Kadyrova Z.R., Khomidov F.G. Structure formation and properties of a porous aggregate based on man-made waste. *New refractories*, 2022, no. 11, pp. 27–31. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.17073/1683-4518-2022-11-27-31
- 28. SS 32496-2013. Porous aggregate for lightweight concrete. Technical conditions. Moscow, FSUE "STANDARTINFORM" Publ., 2014. 12 p. (In Russ.)
- 29. Mirzaev A.U., Chinikulov H. New deposit of bentonite clays Navbahor. *Geology and mineral resources*, 1999, no. 5, pp. 27–31. (In Russ.)
- 30. Mirzaev A.U., Chinikulov H. Clays of the Navbahor deposit (Uzbekistan). *Lithology and useful minerals*, 2004, no. 1, pp. 71–81. (In Russ.)
- 31. Eminov A.M., Kalbaev B.A., Khodjametova B.A. Prospects for the use of Karakalpakstan kaolins in ceramics production. *Uzbek* scientific, technical and production journal Composite materials, 2022, no. 4, pp. 167–171. (In Russ.)
- 32. Zakharevich V.A. Angren deposit. Geology of coal and oil shale deposits of the USSR. Vol. 6. Coal basins and deposits of Central Asia. Moscow, Nedra Publ. house, 1968. pp. 528–547. (In Russ.)
- 33. Geology of the USSR. Vol. XXIII. Uzbek SSR. Minerals. Ed. by X.T. Tulyaganov. Moscow, Nedra Publ., 1983. 232 p. (In Russ.)
- 34. Isomatov Yu.P., Sokhibov I.Yu. On the history of geological development of the Angren coal deposit. *Central Asian Journal of theoretical and applied sciences*, 2021, vol. 2, Iss. 6, pp. 19–22. (In Russ.)
- 35. Geology of coal deposits of the USSR. Ed. by A.K. Matveev. Moscow, Moscow State University Publ. House, 1990. 352 p. (In Russ.)
- 36. Krivenko Yu.N., Bodnar V.I. Open-pit mine "Angren" a unique kaolin-coal deposit. *Mining journal of Uzbekistan*, 2008, no. 1 (32), pp. 10–14. (In Russ.)
- 37. Khamidov R.A., Ergeshov A.M., Khodzhaev N.T., Khakberdiev N.M. *Non-metallic minerals of Uzbekistan*. Ed. by B.F. Islamov. Tashkent, State Enterprise "IMR" Publ., 2017. 262 p. (In Russ.)
- 38. Khamidov R.A. Expanded clay raw materials of Uzbekistan and directions of its use in the national economy. *Geology and mineral resources*, 2013, no. 4, pp. 26–35. (In Russ.)
- 39. Kamilov Kh., Zaitov A., Tulaganov A. On a formula finding fractal dimension. *Archives of Materials Science and Engineering*. 2020. vol. 104, Iss. 1, pp. 19–22. DOI: 10.5604/01.3001.0014.3865
- 40. Akhnazarova S.L., Kafarov V.V. *Methods of experimental optimization in chemical engineering*. 2<sup>nd</sup> ed., revised and enlarged. Moscow, Higher school Publ., 1985. 327 p. (In Russ.)
- 41. Smirnov G.B., Tomashevich V.G. Solving optimization problems in technical systems using: methodical instructions. Ekaterinburg, Ural Federal University Publ., 2023. 92 p. (In Russ.)
- 42. Guggenheim S., Martin R.T. Definition of clay and clay mineral joint report of the Aipea nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Miner.*, 1995, vol. 43 (2), pp. 255–256. DOI: https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430213

- 43. Guggenheim S., Martin R.T. Reply to the comment by D.M. Moore on "Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees". *Clays and Clay Miner*, 1996, vol. 44, pp. 713–715. DOI: https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440516
- 44. Kumari N., Mohan C. Basics of clay minerals and their characteristic properties. *Clay and Clay Miner*, 2021, vol. 24, pp. 1–29. DOI: http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.97672.
- 45. Ayati B., Ferrándiz-Mas V., Newport D., Cheeseman Ch. Use of clay in the manufacture of lightweight aggregate. *Construction and Building Materials*, 2017, vol. 162, pp. 124–131. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.018
- 46. Molinari Ch., Zanelli Ch., Guarini G., Dondi M. Bloating mechanism in lightweight aggregates: Effect of processing variables and properties of the vitreous phase. *Construction and Building Materials*, 2020, vol. 261, 119980. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119980
- 47. González-Corrochano B., Alonso-Azcárate J., Rodas M.. Effect of prefiring and firing dwell times on the properties of artificial lightweight aggregates. *Construction and Building Materials*, 2014, vol. 53. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.099
- González-Corrochano B., Alonso-Azcárate J., Rodas M. Production of lightweight aggregates from mining and industrial wastes. *Journal of Environmental Management*, 2009, vol. 90, Iss. 8, pp. 2801–2812. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.03.009
- Ducman V., Mirtič B. The applicability of different waste materials for the production of lightweight aggregates. *Waste Management*, 2009. vol. 29, Iss. 8, pp. 2361–2368. DOI: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.02.013
- 50. Jolanta L., Żygadło M., Czapik P. The influence of sewage sludge content and sintering temperature on selected properties of lightweight expanded clay aggregate. *Materials*, 2021, vol. 14 (12), 3363. DOI: https://doi.org/10.3390/ma14123363
- 51. Li K.J., Zeng F.G., Cai J.C., Sheng G.L., Xia P., Zhang K. Fractal characteristics of pores in taiyuan formation shale from Hedong coal field, China. *Fractals*, 2018, no. 2, 1840006. DOI: https://doi.org/10.1142/S0218348X18400066
- 52. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Clays in industry. *Handbook of clay science*. Eds. F. Bergaya, Theng B.K.G., G. Lagaly. Amsterdam, Elsevier, 2006. Vol. 1, Ch. 10, pp. 499–621.
- 53. Drits V.A., Kossovskaya A.G. Clay minerals: smectites, mixed-layer formations. Moscow, Nauka Publ., 1990. 214 p. (In Russ.)
- Russell J.D., Fraser A.R. Infrared methods. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Ed. by M.J. Wilson. Dordrecht, Springer Netherlands, 1994. Ch. 2, pp. 11–67. DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-011-0727-3\_2
- 55. Balan E., Saitta A.M., Mauri F., Calas G. First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite. *American Mineralogist*, 2001, vol. 86, pp. 1321–1330.
- 56. Madejová J., Komadel P. Baseline study of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, 2001, vol. 49, no 5, pp. 410–432.
- 57. Chukanov N.V., Chervannyi A.D. Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. New York, Springer, 2016.
- 58. Vaculíková L., Plevová E. Identification of clay minerals and micas in sedimentary rocks. *Acta Geodyn. Geomater*, 2005, vol. 2, pp. 167–175.
- 59. Plyusnina I.I. Infrared spectra of minerals. Moscow, Moscow University Publ. house, 1976. 175 p. (In Russ.)
- 60. Korovkin M.V., Ananyeva L.G., Antsiferova A.A. Evaluation of the degree of transformation of quartzites by infrared spectroscopy. *Bulletin of Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 1, pp. 16–18. (In Russ.)
- 61. Ritz M., Vaculíková L., Plevová E. Identification of clay minerals by infrared spectroscopy and discriminant analysis. *Appl. Spectrosc*, 2010, vol. 64, pp. 1379–1387.
- 62. Földvári M. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Budapest, Geol. inst. of Hungary, 2011. 180 p.
- 63. Gorshkov V.S., Timashev V.V., Savelyev V.G. *Methods of physicochemical analysis of binders*. Moscow, Higher. School Publ., 1981. 335 p. (In Russ.)
- 64. Muminova N.A. kizi. *Porous aggregate using coal mining waste and lightweight concrete based on it.* Cand. Dis. Abstract. Tashkent, 2023. 58 p. (In Russ.)

### Information about the authors

**Khabibilla Kh. Kamilov**, Dr. Sc., Professor, Tashkent University of Architecture and Civil Engineering, 9, Yangi Shahar street, Tashkent, 100194, Uzbekistan. K.Xabibilla@taqi.uz; https://orcid.org/0000-0001-6045-1135

**Tuygunjhon T. Shakirov**, Cand. Sc., Professor, Tashkent University of Architecture and Civil Engineering, 9, Yangi Shahar street, Tashkent, 100194, Uzbekistan. S.Tuygunjon@taqi.uz; https://orcid.org/0000-0002-0275-6456

**Nilufar A. Muminova**, PhD, Senior Lecturer, Tashkent University of Architecture and Civil Engineering, 9, Yangi Shahar street, Tashkent, 100194, Uzbekistan. M.Nilufar@taqi.uz

**Dilshod R. Abdazov**, Postgraduate Student, Tashkent University of Architecture and Civil Engineering, Yangi Shahar street, 9, Yangi Shahar street, Tashkent, 100194, Uzbekistan. dilshod\_abdazov@yahoo.com; https://orcid.org/0000-0002-2905-3021

Received: 19.12.2023 Revised: 05.03.2024 Accepted: 27.09.2024 Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2024. Т. 335. № 11. С. 87–103 Камилов Х.Х. и др. Пористый заполнитель, разработанный с использованием углесодержащей глины Ангренского ...

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Абрамян С.Г., Ишмаметов Р.Х. Энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии в строительстве: монография. Волгоград: ВолгГТУ, 2018. 232 с.
- Шакиров Т.Т. Технология получения пористого заполнителя из кварцевого порфира и отхода угледобычи для лёгкого бетона: монография. – Ташкент: Umid Design, 2023. – 146 с.
- 3. Evaluation of thermal conductivity for thermally insulated concretes / Tae Sup Yun, Yeon Jong Jeong, Tong-Seok Han, Kwang-Soo Youm // Energy and Buildings. 2013. Vol. 61. P. 125–132. DOI: https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2013.01.043.
- Дресвянникова Е.А., Готулева Ю.В. Энергосберегающие технологии при производстве строительных материалов // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 8. – С. 301–302.
- 5. Горин В.М. Применение керамзитобетона в строительстве путь к энерго и ресурсоэффективности, безопасности зданий и сооружений // Научно-технический и производственный журнал Строительные материалы. 2010. № 8. С. 8–10.
- 6. Павлычева Е.А., Пикалов Е.С. Современные энергоэффективные конструкционные и облицовочные строительные материалы // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 7. С. 76–87.
- 7. Ицкович С. Заполнители для бетона. 2-е изд., перераб. и доп. М.; Мн.: Выш. шк., 1983. 214 с.
- 8. Ицкович С.М., Чумаков Л.Д., Баженов Ю.М. Технология заполнителей бетона. М.: Высш. шк., 1991. 272 с.
- 9. Chandra S., Berntsson L. Lightweight aggregate concrete-science, technology, and applications. New York: William Andrew Publishing/Noyes, 2002. 430 p.
- 10. Макридин Н.И., Максимова И.Н. Искусственные пористые заполнители и легкие бетоны. Пенза: ПГУАС, 2013. 324 с.
- The effect of additives on the properties of lightweight aggregates produced from clay / M. Bernhardt, H. Justnes, H. Tellesbø, K. Wiik // Cement and Concrete Composites. – 2014. – Vol. 53. – P. 233–238. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.005.
- Study of physical and mechanical behavior of artificial lightweight aggregate made of Pakistani clays / F. Hussain, F. Rehman, R.A. Khushnood, Sh. Ali Khan, A. Hamza // Construction and Building Materials. – 2023. – Vol. 378. – 131103. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131103
- Rodrigues A.V., Bragança S.R. An evaluation of the increased expansion of clay aggregates fired at 1300 °C to maximize lightness for non-structural concrete // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. – 2023. – Vol. 62. – Iss. 1. – P. 56–65. DOI: https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.11.003
- 14. Effect of the addition of organic wastes (cork powder, nut shell, coffee grounds and paper sludge) in clays to obtain expanded lightweight aggregates / C.J. Cobo-Ceacero, J.M. Moreno-Maroto, M. Guerrero-Martínez, M. Uceda-Rodríguez, A.B. López, C.M. García, T. Cotes-Palomino // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. – 2023. – Vol. 62. – Iss. 1. – P. 88–105. DOI: https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2022.02.007.
- 15. Study of the synergistic impact of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and organic C on kaolin-based lightweight aggregates by a DOE (Mixture Experiments) approach / J.M. Moreno-Maroto, C.J. Cobo-Ceacero, A.M. Martínez-Rodríguez, A. Conde-Sánchez, B. González-Corrochano, J. Alonso-Azcárate, M. Uceda-Rodríguez, A.B. López, C. Martínez-García, T. Cotes-Palomino // Construction and Building Materials. 2023. Vol. 403. 133152. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133152
- 16. Roces-Alonso E.A., González-Galindo J., Estaire J. Experimental study on grain failure of lightweight expanded clay aggregate under uniaxial and biaxial load conditions // Powder Technology. – 2021. – Vol. 383. – P. 542–553. DOI: https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.01.052
- 17. Lightweight expanded clay aggregate properties based on laboratory testing / E. Roces, M. Muñiz-Menéndez, J. González-Galindo, J. Estaire // Construction and Building Materials. 2021. Vol. 313. 125486. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125486
- Analyzing the role of Fe<sup>0</sup> and Fe<sup>3+</sup> in the formation of expanded clay aggregates / J.M.Moreno-Maroto, B. González-Corrochano, A.M. Martínez-Rodríguez, A. Conde-Sánchez, C.J. Cobo-Ceacero, J. Alonso-Azcárate, M. Uceda-Rodríguez, A.B. López, C. Martínez-García, T. Cotes-Palomino // Materials. – 2023. – Vol. 16. – 5623. DOI: https://doi.org/10.3390/ma16165623
- Resourceful utilization of quarry tailings in the preparation of non-sintered high-strength lightweight aggregates / Shunfeng Wang, Long Yu, Fei Yang, Weikang Zhang, Linglin Xu, Kai Wu, Luping Tang, Zhenghong Yang // Construction and Building Materials. – 2022. – Vol. 334. – 127444. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127444
- 20. Ботвина Л.М., Билялов К.Б. Пористый заполнитель для легких бетонов // Строительство и архитектура Узбекистана. 1976. № 6. С. 12–13.
- Болдова Л.Г. Влияние порообразователя на свойства кварцепоритового заполнителя из строительных песков // Исследование строительных материалов и конструкции: Сб. науч. трудов ТАСИ. – Ташкент, 1986. – С. 38–43.
- 22. Шакиров Т.Т. Пористый заполнитель для легких бетонов на основе кварцевого порфира и отхода угледобычи // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: Материалы IV Всероссийской конференции. Кемерово, 27–28 ноября 2018. Кемерово: Кузбасск. гос. техн. ун-т им. Т.Ф. Горбачева, 2018. С. 528.1–528.4
- 23. Саттаров З.М. Разработка состава и технологии получения пористого заполнителя из лёссовых пород и отходов картонно-бумажного производства для легких бетонов: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Ташкент, 1998. 20 с.
- 24. Умурзаков Э.К. Получение пористого заполнителя из дюнных песков и нефтеотходов, и бетонов на их основе: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Ташкент, 1995. 20 с.
- 25. Кадырова З.Р., Пурханатдинов А.П., Ниязова Ш.М. Исследование глинистых сырьевых ресурсов Каракалпакстана для получения теплоизоляционных материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 2018. № 1–2. С. 19–24.
- 26. Кадырова З.Р., Пурханатдинов А.П., Ниязова Ш.М. Исследование бентонитовых глин Каракалпакстана для получения керамических теплоизоляционных материалов // Новые огнеупоры. 2020. № 9. Р. 3–5. DOI; https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-9-4-7

- 27. Структурообразование и свойства пористого заполнителя на основе техногенных отходов / А.Г. Нимчик, Х.Л. Усманов, 3.Р. Кадырова, Ф.Г. Хомидов // Новые огнеупоры. – 2022. – № 11. – С. 27–31. DOI: https://doi.org/10.17073/1683-4518-2022-11-27-31
- 28. ГОСТ 32496-2013 Заполнители пористые для легких бетонов. Технические условия. М.: ФГУП «Стандартинформ», 2014. 12 с.
- 29. Мирзаев А.У., Чиникулов Х. Новое месторождение бентонитовых глин Навбахор // Геология и минеральные ресурсы. 1999. – № 5. – С. 27–31.
- 30. Мирзаев А.У., Чиникулов Х. Глины месторождения Навбахор (Узбекистан) // Литология и полезные ископаемые. 2004. № 1. С. 71–81.
- Эминов А.М., Калбаев Б.А., Ходжаметова Б.А. Перспективы использования каолинов Каракалпакстана в производстве керамики // Узбекский научно-технический и производственный журнал Композиционные материалы. – 2022. – № 4. – С. 167–171.
- 32. Захаревич В.А. Месторождение Ангрен // Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 6. Угольные бассейны и месторождения Средней Азии. М.: Изд-во «Недра», 1968. С. 528–547.
- 33. Геология СССР. Т. XXIII. Узбекская ССР. Полезные ископаемые / под ред. Х.Т. Туляганова. М.: Недра, 1983. 232 с.
- Исоматов Ю.П., Сохибов И.Ю. Об истории геологического развития Ангренского угольного месторождения // Central Asian Journal of theoretical and applied sciences. – 2021. – Vol. 2. – Iss. 06. – Р. 19–22.
- 35. Геология угольных месторождений СССР / под ред. А.К. Матвеева. М.: Изд-во МГУ, 1990. 352 с.
- 36. Кривенко Ю.Н., Боднар В.И. Разрез «Ангренский» уникальное каолино-угольное месторождение // Горный вестник Узбекистана. 2008. № 1 (32). С. 10–14.
- 37. Неметаллические полезные ископаемые Узбекистана / Р.А. Хамидов, А.М. Эргешов, Н.Т. Ходжаев, Н.М. Хакбердиев / гл. ред. Б.Ф. Исламов. Т.: ГП «ИМР», 2017. 262 с.
- Хамидов Р.А. Керамзитовое сырье Узбекистана и направления использования его в народном хозяйстве // Геология и минеральные ресурсы. – 2013. – № 4. – С. 26–35.
- 39. Kamilov Kh., Zaitov A., Tulaganov A. On a formula finding fractal dimension // Archives of Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 104. Iss. 1. P. 19-22. DOI: 10.5604/01.3001.0014.3865
- Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1985. – 327 с.
- Смирнов Г.Б., Томашевич В.Г.Решение задач оптимизации в технических системах методами планированного эксперимента: методические указания. – Екатеринбург: УрФУ, 2023. – 92 с.
- 42. Guggenheim S., Martin R.T. Definition of clay and clay mineral joint report of the Aipea nomenclature and CMS nomenclature committees // Clays and Clay Miner. 1995. Vol. 43 (2). P. 255–256. DOI: https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430213
- Guggenheim S., Martin R.T. Reply to the comment by D.M. Moore on "Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees" // Clays Clay Miner. – 1996. – Vol. 44. – P. 713–715. DOI: https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440516
- 44. Kumari N., Mohan C. Basics of clay minerals and their characteristic properties // Clay and Clay Miner. 2021. Vol. 24. P. 1–29. DOI: http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.97672.
- 45. Use of clay in the manufacture of lightweight aggregate / B. Ayati, V. Ferrándiz-Mas, D. Newport, Ch. Cheeseman // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 162. – P. 124–131. DOI: Https://Doi.Org/10.1016/J.Conbuildmat.2017.12.018
- 46. Bloating mechanism in lightweight aggregates: effect of processing variables and properties of the vitreous phase / Ch. Molinari, Ch. Zanelli, G. Guarini, M. Dondi // Construction and Building Materials. 2020. Vol. 261. 119980. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119980
- González-Corrochano B., Alonso-Azcárate J., Rodas M. Effect of prefiring and firing dwell times on the properties of artificial lightweight aggregates // Construction and Building Materials. – 2014. – Vol. 53. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.099
- González-Corrochano B., Alonso-Azcárate J., Rodas M. Production of lightweight aggregates from mining and industrial wastes // Journal of Environmental Management. – 2009. – Vol. 90. – Iss. 8. – P. 2801–2812. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.03.009
- 49. Ducman V., Mirtič B. The applicability of different waste materials for the production of lightweight aggregates // Waste Management. 2009. Vol. 29. Iss. 8. P. 2361–2368. DOI: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.02.013
- 50. Jolanta L., Żygadło M., Czapik P. The influence of sewage sludge content and sintering temperature on selected properties of lightweight expanded clay aggregate // Materials. 2021. Vol. 14 (12). 3363. DOI: https://doi.org/10.3390/ma14123363
- 51. Fractal characteristics of pores in taiyuan formation shale from Hedong coal field, China / K.J. Li, F.G. Zeng, J.C. Cai, G.L. Sheng, P. Xia, K. Zhang // Fractals. 2018. № 2. 1840006. DOI; https://doi.org/10.1142/S0218348X18400066
- 52. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Clays in industry // Handbook of clay science / Eds. F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. Amsterdam: Elsevier, 2006. Vol. 1. Ch. 10. P. 499–621.
- 53. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука. 1990. 214 с.
- Russell J.D., Fraser A.R. Infrared methods // Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods / Ed. by M.J. Wilson. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1994. Ch. 2. – P. 11–67. DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-011-0727-3\_2
- 55. First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite / E. Balan, A.M. Saitta, F. Mauri, G. Calas // American Mineralogist. 2001. Vol. 86. P. 1321-1330.
- 56. Madejová J., Komadel P. Baseline study of the clay minerals society source clays: infrared methods // Clays and Clay Minerals. 2001. V. 49. № 5. P. 410–432.
- 57. Chukanov N.V., Chervannyi A.D. Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. New York: Springer, 2016.

- Vaculíková L., Plevová E. Identification of clay minerals and micas in sedimentary rocks // Acta Geodyn. Geomater. 2005. Vol. 2. – P. 167–175.
- 59. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во Моск, ун-та, 1976. 175 с.
- 60. Коровкин М.В., Ананьева Л.Г., Анциферова А.А. Оценка степени преобразования кварцитов методом инфракрасной спектроскопии // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 320. № 1. С. 16–18.
- Ritz M., Vaculíková L., Plevová E. Identification of clay minerals by infrared spectroscopy and discriminant analysis // Appl. Spectrosc. – 2010. – Vol. 64. – P. 1379–1387.
- 62. Földvári M. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Budapest: Geol. inst. of Hungary, 2011. 180 p.
- 63. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высш. школа, 1981. 335 с.
- 64. Муминова Н.А. кизи. Пористый заполнитель с использованием отходов угледобычи и легкий бетон на его основе: автореф. дисс. ... д-ра философии по техн. наукам. Ташкент, 2023. 58 с.

### Информация об авторах

Хабибилла Хамидович Камилов, доктор технических наук, профессор, Ташкентский архитектурностроительный университет, Узбекистан, 100194, г. Ташкент, ул. Янги Шаҳар, 9. К.Хabibilla@taqi.uz; https://orcid.org/0000-0001-6045-1135

**Туйгунжон Тургунович Шакиров**, кандидат технических наук, профессор, Ташкентский архитектурностроительный университет, Узбекистан, 100194, г. Ташкент, ул. Янги Шаҳар, 9. S.Tuygunjon@taqi.uz; https://orcid.org/0000-0002-0275-6456.

**Нилуфар Абдулла Кизи Муминова**, PhD, старший преподаватель, Ташкентский архитектурностроительный университет, Узбекистан, 100194, г. Ташкент, ул. Янги Шаҳар, 9. M.Nilufar@taqi.uz;

**Дилшод Рахмаджон ўғли Абдазов**, докторант, Ташкентский архитектурно-строительный университет, Узбекистан, 100194, г. Ташкент, ул. Янги Шаҳар, 9. dilshod\_abdazov@yahoo.com; https://orcid.org/0000-0002-2905-3021.

Поступила в редакцию: 19.12.2023 Поступила после рецензирования: 05.03.2024 Принята к публикации: 27.09.2024 UDC 631.459.6 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4529

# Monsoonal effect on sediment grain distribution along the subaqueous Mekong Delta coastal, Vietnam

### N.C. Thanh<sup>1,2</sup>, D.T. An<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> University of Science, HCM City, Viet Nam <sup>2</sup> Viet Nam National University, HCM City, Viet Nam

⊠dtan@hcmus.edu.vn

**Abstract.** *Relevance.* Annually, the coastal areas of the Mekong Delta receive approximately 50% of the total sediment load from the Mekong River, primarily during the southwest monsoon. During the northeast monsoon, this coastal sediment undergoes reworking and is transported southwestward along the coastal areas of the Mekong delta. *Aim.* Analyzing the grain-size distribution of sea-bed surface sediment helps improve our understanding of sediment redistribution along the coastal areas of the Mekong Delta. *Methods.* In order to illustrate changes in sea-bed surface sediment grain size between the two monsoons, we focused on the median grain size, a widely used parameter for sediment transport calculation, and created spatial maps of median grain size along the coastal areas of the Mekong Delta. The analysis was based on sediment samples collected along the coastal areas of the Mekong Delta during field excursions in the southwest and northeast seasons. *Results.* The results reveal that median grain size during northeast (mainly ranging from 0.005 to 0.01 mm) are larger than those during southwest (primarily ranging from 0.01 to 0.05 mm). These changes in median grain size along the west side does not exhibit significant differences between the southwest and northeast monsoons. These observations imply a more significant sediment transport along the east coastal areas of the Mekong Delta during the northeast monsoons.

Keywords: coastal processes, median grain size, Mekong Delta, seabed grain-size, sediment transport

**Acknowledgements:** This research is funded by the University of Science, VNU-HCM under grant number T2023-14 project entitled "Distribution of seabed surface sediment sizes along the coastal areas of the Mekong Delta under the influence of seasonal features". The authors express their sincere thanks to the anonymous reviewers for their comments, which helped improve this draft.

**For citation:** Nguyen Cong Thanh, Dang Truong An. Monsoonal effect on sediment grain distribution along the subaqueous Mekong Delta coastal, Vietnam. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 104–111. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4529

УДК 631.459.6 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4529

# Влияние муссона на распределение зерна отложений вдоль подводного побережья дельты Меконга, Вьетнам

## Н.К. Тхань<sup>1,2</sup>, Д.Ч. Ан<sup>1,2⊠</sup>

<sup>1</sup> Университет науки, Хошимин, Вьетнам <sup>2</sup> Национальный университет Вьетнама, Хошимин, Вьетнам

<sup>⊠</sup>dtan@hcmus.edu.vn

**Аннотация.** Каждый год прибрежный регион дельты Меконга получает около 50 % от общего объема наносов из реки Меконг, которые в основном концентрируются в сезон юго-западных ветров. Во время сезона северо-восточных муссонов эти прибрежные отложения подвергаются эрозии и переносятся в юго-западном направлении вдоль побережья дельты Меконга. Анализ распределения частиц донных отложений по размерам на поверхности морского дна помогает лучше понять перераспределение донных отложений по прибрежному региону дельты Меконга. Чтобы проиллюстрировать изменения размера частиц наносов на поверхности морского дна между сезонами юго-западных и северовосточных ветров, мы сосредоточились на анализе среднего размера частиц наносов. Этот параметр широко используется для расчета переноса наносов и составления карт распределения среднего размера частиц наносов по прибрежному региону дельты Меконга. Анализ основан на образцах донных отложений, собранных вдоль прибрежного региона дельты Меконга во время полевых исследований в сезоны юго-западных и северо-восточных муссонов. Результаты показали, что средний размер частиц в сезон северо-восточных ветров (от 0,005 до 0,01 мм) был больше, чем в сезон юго-западных ветров (от 0,01 до 0,05 мм). Изменения в среднем размере частиц и их пространственном распределении более выражены вдоль восточного побережья, особенно от Сок Транга до Баклиу. В то же время средний размер частиц вдоль Западного побережья практически не различается между сезонами. Эти наблюдения указывают на более значительный перенос наносов вдоль восточного побережья во время северо-восточного муссона и предоставляют доказательства переноса наносов с восточного побережья на западное во время муссонных сезонов.

**Ключевые слова:** прибрежные процессы, средний размер зерен, дельта Меконга, размер зерен морского дна, перенос наносов

Благодарности: Исследование финансируется Научным университетом ВНУ-ХКМ в рамках гранта № Т2023-14 по проекту «Распределение размеров донных отложений вдоль прибрежных районов дельты Меконга под влиянием сезонных особенностей». Авторы выражают искреннюю благодарность анонимным рецензентам за их полезные комментарии, которые помогли нам улучшить этот проект.

**Для цитирования:** Нгуен Конг Тхань, Данг Чыонг Ан. Влияние муссона на распределение зерна отложений вдоль подводного побережья дельты Меконга, Вьетнам // Известия томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 104–111. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4529

### Introduction

The Mekong Basin is globally recognized as one of the largest deltas, with an annual sediment discharge of approximately 160 Mt [1-4]. A significant portion, accounting for more than 50% of this sediment load, is transported to the Vietnamese Mekong Delta [2, 4–6]. Presently, coastal areas of the Mekong Delta (CAMD) are confronted with severe challenges, including coastal erosion and mangrove degradation [1, 5], primarily due to the combined effects of climate change and unsustainable anthropogenic activities [1, 6–10]. These issues primarily stem from rising relative sea levels and a shortage of sediment supply from the upper of the Mekong River to the coastal regions [2, 5]. In recent years, the effects of climate change combined with unsustainable anthropogenic activities in the Mekong has led to a concerning decline in the transport of alluvial sediment from the upstream to the downstream of the Mekong River [11–13]. This decline has become particularly noticeable since the 1990s when hydropower dams were constructed along the main branches of the Mekong River [12, 14]. Research conducted by the authors in [3] estimated a suspended sediment discharge of only 87.4 Mt/yr at the Kratie crosssection. This finding indicates a significant reduction in sediment supply to the downstream areas, including the coastal regions. Additionally, [15] identified a downward trend of 5% per year in suspended sediment from 2003 to 2012, further highlighting the decrease in sediment reaching the coastal areas.

Numerous studies have highlighted the significant reduction in sediment supply to the Vietnamese Mekong Delta, attributing this phenomenon to dams' location of the Mekong River upstream [12] as well as sediment mining activities in the Mekong River downstream [12, 16]. In the study investigating the effects of climate change and upstream hydropower dams on the Mekong Delta, [12] reported that during the flood season period (September-November), approximately 48 to 60% of sediment discharge from the Mekong River upstream will flow downstream of the Vietnamese Mekong Delta. These sediment budgets typically accumulate along the estuaries of the CADC during the prevailing stage of the northeast (NE) monsoon [2, 12]. P. Marchesiello et al. [17] conducted a study focusing on the impact of hydrodynamic factors on sediment redistribution. Their findings revealed that sediment transport primarily occurs from the eastern to western sides of the CAMD. These sediment transports play a significant role in shaping the surficial grain-size distribution (GSD) between the southwest (SW) and northwest (NW) seasons. Understanding the relationship between hydrodynamic factors and sediment transport is crucial in gaining insights into the GSD of sea-bed surface sediment (SSS). This knowledge contributes to a better understanding of erosion and deposition along the CAMD [1, 9].

Several studies have focused on analyzing the GSD of surficial sediment along the CAMD, primarily through the collection of sediment samples during various field surveys [2, 7, 13]. For example, [7] conducted field surveys in 2007 and 2008 and used collected sediment samples to establish distribution maps of surficial sediment from the Bassac River estuary in the East Sea to the West Sea. Building upon the sediment data collected by [8, 13] further analyzed

the data to establish the GSD maps of SSS across the CAMD. Additionally, [11] conducted field surveys between 2014 and 2015, utilizing seismic profiles and collected sediment samples to investigate the degradation and aggradation of the seabed along the CAMD.

However, the aforementioned studies have not specifically addressed the changes in GSD of the seabed surface sediment along the CAMD in response to seasonal variations. The objective of this study, therefore, is to fill this research gap by mapping the distribution of median grain size along the CAMD during the SW and NE seasons.

# Materials and methods *Materials*

In this study, sediment grab samples were obtained from multiple locations along the CAMD (Fig. 1). Two field investigations were conducted, corresponding to the period of highest discharge from the Mekong River to the East Sea at the end of the SW monsoon in October 2016 and the NE monsoon between February and March 2017. A total of 183 sediment samples were collected across 49 transects, encompassing a range of water depths from 1.2 to 25.0 m. The coastal hydrodynamic processes in the study area are affected not only by the peak discharge occurring from September to November but also by seasonal variations in wind, wave, and water levels due to tidal fluctuations, which differ between the eastern and western sides of the Mekong Delta. The NE monsoon typically occurs from November to March, characterized by prevailing wind and wave directions from the NE or east. On the other hand, the SW monsoon occurs from May to September, resulting in wind and wave directions primarily from the SW [2, 7]. During the NE and SW seasons, wave generation patterns and coastal currents affected by waves exhibit variations, leading to a reversal of sediment transport directions between the eastern and western sides of the CAMD [13, 18]. Nevertheless, when considering the annual time scale, a larger amount of sediment is transported from the eastern side to the western side of the CAMD [13, 17].

### Methods

The grain-size data utilized in this study were obtained from the LMDCZ projects (2018). Sediment samples were analyzed to determine the median grain size, classified according to the Vietnam national standard (TCVN4198:2014) [19] (Table 1). The examination of median grain size involved initial sieving to capture particle sizes ranging from very fine sand to coarser grains. Subsequently, the remaining samples were placed in settling tubes to measure particle sizes ranging from silt to clay using hydrometers. The median grain size values, representing the median grain size in the sediment samples GSD, were determined. These median grain size values were then used to generate spatial distribution maps of median grain size using the QGIS software.



Fig. 1. Map of the study area and location of collected sediment samples Puc. 1. Карта района исследований и расположение собранных проб отложений

### Results and discussion Spatial distribution of median grain size in the southwest monsoon

The findings from the analysis of the GSD of SSS representing the SW and NE monsoons are visually presented in Fig. 2, 3, and Table 2. Table 2 provides frequency distribution of median grain size values which are categorized into three areas: Area I (river mouths), Area II (along the east coast of the Mekong Delta towards Cape of Ca Mau), and Area III (west coast of the Mekong Delta) in SW and NE monsoons. The results pointed out that, out of the 183 samples analyzed, only two contained gravels, indicating a predominance of fine grains in the SSS along the subaqueous Mekong Delta.

During the SW monsoon in October 2016, the size range of 0.005 to 0.250 mm exhibited notable variations across different areas, as illustrated in Fig. 2 and detailed in Table 2. The I area (river mouths) displayed a higher frequency distribution of fine grains (0.10–0.25 mm), reaching up to 38.8%. In contrast, the II area (eastern side of the Mekong Delta) and the III area (western side of the Mekong Delta) had frequency distributions of approximately 5.7 and 4.5%, respectively (Table 2). These findings confirm the presence of sediment particles throughout the study area, with fine grains (0.10–0.25 mm) being the dominant particle type.

 Table 1.
 Sediment types classified following the TCVN 4198:2014

**Таблица 1.** Типы отложений, классифицированные в соответствии с TCVN 4198:2014

Sediment type		Grain size (mm)
Тип осадка		Размер зерна (мм)
Gravel/гравий	coarse	25.4-20.0
	крупное зерно	
	medium	20.0-10.0
	среднее зерно	
	fine	10.0-5.0
	мелкое зерно	
	very fine	5.0-2.0
	очень мелкое зерно	
Sand/песок	coarse	2.0-0.5
	крупное зерно	
	medium	0.5-0.25
	среднее зерно	
	fine	0.25-0.1
	мелкое зерно	
	very fine	0.10-0.05
	очень мелкое зерно	
Silt/ил	coarse	0.05-0.01
	крупное зерно	
	fine	0.01-0.005
Clay/глина	мелкое зерно	< 0.005



Fig. 2. Map of spatial distribution of median grain size ranges in SW season

Рис. 2. Карта пространственного распределения средних диапазонов размеров зерен в сезон юго-западных ветров
# Table 2.Frequency distribution of median grain size<br/>values analyzed across the CAMD

Таблица 2. Частотное распределение средних значений размера зерна, проанализированных по САМD

	Frequency distribution (%)						
Size range (mm) Диапазон размеров (мм)	Southwest monsoon Northeast monsoo Юго-западный Северо-восточны муссон муссон			nsoon )чный			
	Area I	Area II	Area III	Area I	Area II	Area III	
0.5-2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.9	0.0	
0.25-0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.6	
0.1-0.25	38.8	5.7	4.5	52.2	9.6	6.3	
0.05-0.1	13.4	1.9	9.1	10.4	9.6	4.7	
0.01-0.05	20.9	37.7	7.6	17.9	46.2	20.3	
0.005-0.01	22.4	22.4 52.8 59.1 17.9 30.8 39					
< 0.005	4.5	1.9	19.7	1.5	1.9	28.1	

# Spatial distribution of median grain size in the northeast monsoon

Similar findings were obtained from the analysis of the GSD of the SSS during the NE monsoon (February-March 2017). The results demonstrated that fine grains, ranging in size from 0.005 to 0.25 mm, dominated the sediment composition. Notably, Area I exhibited a substantial frequency distribution percentage of up to 52.2%, indicating a prevalence of fine grains. In the river mouths (Area I), it is observed that the median grain size values of fine grains are primarily concentrated near the mouths of the Mekong River branch along the coast from Tien Giang to Tra Vinh, as well as in the vicinity of the Bassac river mouth. Conversely, in the offshore areas of this region, the median grain size values of coarser grains predominantly fall within the size ranges of 0.1–0.25 and 0.05–0.10 mm (Table 2, Fig. 3).



*Fig. 3.* Map of spatial distribution of grain size ranges in NE season *Puc. 3.* Карта пространственного распределения диапазонов размеров зерен в северо-восточном сезоне

In the Bassac river mouth region (Area I) and along the coast of Soc Trang (Area II), the median grain size values primarily consist of coarse silt grains (0.01-0.05 mm). On the other hand, along the coast of Bac Lieu and Ca Mau in Area II, the median grain size values are predominantly within the size range of 0.01-0.05 to 0.005-0.01 mm. Conversely, Area II and Area III approximately 9.6 accounted for and 6.3%, respectively (Table 2). Moreover, the NE monsoon analysis revealed that only 2 out of the 183 collected samples contained medium grain sizes within the range (0.25-0.5 mm) and coarse grain sizes (0.5-2.0 mm), with a relatively low frequency distribution of 1.9 and 1.6% respectively (Table 2). The transition from the SW to the NE season maybe resulted in notable changes in the grain composition, particularly in Area I and Area II. These changes pointed out a shift towards coarser grain components, suggesting the removal of fine grains during the NE season. It is possible that these fine grains were transported to the western side of the CAMD (Area III), where the composition of very fine grains exhibited a noticeable increase during the NE season (Fig. 3).

The spatial distribution observed during the SW season implies that the deposition of fine-sized grains, possibly delivered from the Mekong River, predominantly occurs near the mouths of the Mekong River branches. Specifically, significant deposition is observed in the Bassac river mouth and along the Soc Trang coast, indicating that the finest-sized grains are primarily transported through the Bassac river branch. In general, the median grain size values of SSS in Area II vary from 0.01-0.05 to 0.005-0.01 mm. In Area III, along the west coast of the CAMD, the grain size ranges between 0.005–0.01 mm (Table 2), and near the shoreline, the grain size is even smaller than 0.005 mm. Offshore locations and the northern part of the CAMD, specifically the Kien Giang coast, exhibit concentrated median grain size values ranging from 0.05-0.1 to 0.1-0.25 mm. During the NE season, there are significant changes in the median grain size values compared to the spatial distribution observed during the SW monsoon. These changes indicate a shift towards coarser size grains, particularly in Area I and Area II (Table 2).

#### Discussions

The GSD map of SSS for the SW season (Fig. 2) shows that size range of fine grain types (0.005–0.25 mm) are predominant near the mouths of the Mekong Delta Coastal (Area I) and along the eastern coast of the Mekong Delta Coastal (Area II). These size ranges of fine grain types are possibly delivered to these areas from the Mekong River Basin, which have been reported in [2]. The GSD map for the NE season (Fig. 3) also revealed a large variation in grain size range along Area I and Area II.

The change of GSD of SSS between the SW and NE seasons strongly proven the changing trend in grain distribution from very nine grains to coarser size grains in the estuary areas (Area I, Fig. 2) and in the coastal areas from Soc Trang to Ca Mau (Area II) (Fig. 3). These changes imply that the seasonal sediment transport during NE monsoon obviously happens during only one season. Finer-grain on SSS can easily transport southwest-west through Ca Mau Cape towards the western side of the Mekong Delta only in the active period of the NE monsoon.

The GSD map of SSS along the CAMD in SW and NE seasons demonstrates sediment transport along the coast. These results give evidence to support modelled results of [17]. The GSD map in the SW season shows a similar pattern to those maps designed by [13, 20].

The GSD map showed coarser size grain are forwarded in the eastern side of the Mekong Delta (along the river mouths and the eastern coast from Soc Trang to Ca Mau). These changes imply finer size grains are transported occurring NE season and present over the Ca Mau Cape to the western side of the Mekong Delta where the grain size ranges varying from 0.005–0.01 mm (Fig. 2, 3).

The findings of GSD are conducted through this work for SW and NE seasons, which presents a picture of strongly variation in sediment grain size along the CAMD during the timing of the changing season as well as the impacts of hydrodynamics factors (wave, current and tidal). These GSD maps are one of the best demonstrating supportive pictures the spatial distribution of sediment along the CAMD and how sediment grains can be redistributed under the impacts of hydrodynamics factors. Overall, the sediment delivery from the east coast to the west coast is not significantly detected from the changes in median grain size values between the SW and NE seasons. These confirm that sediment grains transport from the east coast to the west coast might be limited in the tip of Ca Mau and therefore, it is possibly limited sediment grain delivery to the further northern part of the west coast of the Mekong Delta during the NE season.

### Conclusions

We investigated the seasonal changes in the grainsize distribution of sea-bed surface sediment along the subaqueous Mekong Delta, Vietnam. Our analysis focused on the median grain size to gain insights into sediment redistribution along the Mekong Delta Coastal during the southwest and northeast monsoons. By examining median grain size along the Mekong Delta Coastal, significant variations in the median grain size of sea-bed surface sediment between the two monsoons were observed. The findings indicate that the median grain size values in the northeast monsoon were generally larger compared to those during the southwest monsoon. This suggests that sediment transport is more prominent along the eastern part of the Mekong Delta during the northeast monsoon, indicating the transportation of sediment from the east coast to the west coast during the monsoons. The observed disparities in median grain size values and spatial distributions between the southwest and northeast monsoons underscore the significance of accounting for seasonal variations when investigating sediment transport in this region. Moreover, these findings contribute to explaining the erosion-accretion phenomenon along the eastern coast, particularly from Soc Trang to Ca Mau.

#### REFERENCES

- 1. Besset M., Gratiot N., Anthony E.J., Bouchette F., Goichot M., Marchesiello P. Mangroves and shoreline erosion in the Mekong River Delta, Viet Nam. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 2019, vol. 226, 106263.
- Binh D.V., Kantoush S., Sumi T. Changes to long-term discharge and sediment loads in the Vietnamese Mekong Delta caused by upstream dams. *Geomorphology*, 2020, vol. 353 (15), 107011.
- 3. Darby S.E., Hackney C.R., Leyland J., Kummu M., Lauri H., Parsons D.R., Best J.L., Nicholas A.P., Aalto R. Fluvial sediment supply to a mega-delta reduced by shifting tropical-cyclone activity. *Nature*, 2016, vol. 539 (7628), pp. 276–279.
- 4. Le X.T., Vo Q.T., Johan R., Song P.V., Duong T.A., Thanh D.D, Dano R. Sediment transport and morphodynamical modeling on the estuaries and coastal zone of the Vietnamese Mekong Delta. *Cont. Shelf Res.*, 2019, vol. 186, pp. 64–76.
- 5. Li B., Liu J.P., Jia Y. Comparison of the causes of erosion-deposition between Yellow River, Yangtze River and Mekong River Subaqueous Deltas II: Comparative Analysis. *Water*, 2023, vol. 5 (38), pp. 2–18.
- 6. Li X., Liu J.P., Saito Y., Nguyen V.L. Recent evolution of the Mekong Delta and the impacts of dams. *Earth Sci. Rev.*, 2017, vol. 175, pp. 1–17.
- Tamura T., Nguyen V.L., Ta T.K.O., Bateman M.D., Gugliotta M., Anthony E.J., Nakashima R., Saito Y. Long-term sediment decline causes ongoing shrinkage of the Mekong megadelta, Vietnam. *Sci. Rep.*, 2020, vol. 10, 8085.
- Unverricht D., Nguyen T.C., Heinrich C., Szczuciński W., Lahajnar N., Stattegger K. Suspended sediment dynamics during the inter-monsoon season in the subaqueous Mekong Delta and adjacent shelf, Southern Vietnam. J. Asian Earth Sci., 2014, vol. 79 (A), pp. 509–519.
- Xuan T.L., Ba H.T., Thanh V.Q., Wright D.P., Tanim A.H., Anh D.T. Evaluation of coastal protection strategies and proposing multiple lines of defense under climate change in the Mekong Delta for sustainable shoreline protection. *Ocean Coast. Manag.*, 2022, vol. 228 (1), 106301.
- 10. Nguyen C.T., Dang T.A., Tran N.T.K. Monsoonal sediment transport along the subaqueous Mekong Delta: An analysis of surface sediment grain-size changes. *Ocean Systems Engineering*, 2023, vol. 12, pp. 403–411.
- 11. Liu J.P., DeMaster D.J., Nittrouer C.A., Eidam E.F., Nguyen T.T. A seismic study of the Mekong Subaqueous Delta: proximal versus distal sediment accumulation. *Cont. Shelf Res.*, 2017, vol. 147, pp. 197–212.
- 12. Manh N.V., Dung N.V., Hung N.N., Kummu M., Merz B., Apel H. Future sediment dynamics in the Mekong Delta floodplains: impacts of hydropower development, climate change and sea level rise. *Global Planet. Change*, 2015, vol. 127, pp. 22–33.
- Nguyen T.T., Stattegger K., Unverricht D., Nittrouer C., Phung V.P., Liu P., DeMaster D., Bui V.D., Le D.A., Mai D.D. Surface sediment grain-size distribution and sediment transport in the subaqueous Mekong Delta, Vietnam. *Vietnam Journal of Earth Sciences*, 2017, vol. 39 (3), pp. 193–209.
- Unverricht D., Szczuciński W., Stattegger K., Jagodziński R., Le X.T., Kwong L.L.W. Modern sedimentation and morphology of the subaqueous Mekong Delta, Southern Vietnam. *Global Planet Change*, 2013, vol. 110 (B), pp. 223–235.
- Loisel H., Mangin A., Vantrepotte V., Dessailly D., Ngoc Dinh D., Garnesson P., Ouillon S., Lefebvre J.-P., Mériaux X., Minh Phan T. Variability of suspended particulate matter concentration in coastal waters under the Mekong's influence from ocean color (MERIS) remote sensing over the last decade. *Remote Sens. Environ.*, 2014, vol. 150, pp. 218–230.
- 16. Räsänen T.A., Someth P., Lauri H., Koponen J., Sarkkula J., Kummu M. Observed River discharge changes due to hydropower operations in the Upper Mekong Basin. J. Hydrol., 2017, vol. 545, pp. 18–41.
- Marchesiello P., Nguyen N.M., Gratiot N., Loisel H., Anthony E.J., Dinh C.S., Nguyen T., Almar R., Kestenare E. Erosion of the Coastal Mekong Delta: assessing natural against man induced processes. *Cont. Shelf Res.*, 2019, vol. 181, pp. 72–89.
- 18. O'Malley J. U.S Geological survey ArcMap sediment classification tool: installation and user guide, 2007.
- 19. TCVN4198:2014. Soils Laboratory methods for particle size analysis, Viet Nam Standards and Quality Institute, 2014. (in Vietnamese).
- 20. Shepard F.P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. J. Sediment. Petrol., 1954, vol. 24 (3), pp. 151-158.

#### Information about the authors

**Nguyen Cong Thanh**, PhD, Lecturer, University of Science, Lihg Chung Word, Thu Dyk, HCM City, Viet Nam; Viet Nam National University, 227, Nguyen Van Cu street, 5 district, HCM City, Viet Nam; ncthanh@hcmus.edu.vn; https://orcid.org/0000-0003-1780-6265

**Dang Truong An**, PhD, Associate Professor, Lecturer, University of Science, Lihg Chung Word, Thu Dyk, HCM City, Viet Nam; Viet Nam National University, 227, Nguyen Van Cu street, 5 district, HCM City, Viet Nam; dtan@hcmus.edu.vn; https://orcid.org/0000-0003-2237-8031

Received: 19.01.2024 Revised: 09.02.2024 Accepted: 01.10.2024

#### Информация об авторах

**Нгуен Конг Тхань**, доктор философии, преподаватель, Университет науки, Вьетнам, г. Хошимин, Тху Дык, Линь Чунг Уорд; Национальный университет Вьетнама, Вьетнам, г. Хошимин, ул. Нгуен Ван Ку, 227, район 5; ncthanh@hcmus.edu.vn; https://orcid.org/0000-0003-1780-6265

**Данг Чыонг Ан**, доктор философии, доцент, преподаватель, Университет науки, Вьетнам, г. Хошимин, Тху Дык, Линь Чунг Уорд; Национальный университет Вьетнама, Вьетнам, г. Хошимин, ул. Нгуен Ван Ку, 227, район 5; dtan@hcmus.edu.vn; https://orcid.org/0000-0003-2237-8031

Поступила в редакцию: 19.01.2024 Поступила после рецензирования: 09.02.2024 Принята к публикации: 01.10.2024 УДК 546.623.34 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4694 Шифр специальности ВАК: 1.4.2, 1.4.3, 1.4.1, 1.4.4

# Высокоэффективная очистка технологического раствора при получении гидроксида лития способом каустификации

# Н.И. Полежаева, Т.А. Лунева, Д.Г. Слащинин, М.С. Товбис<sup>™</sup>

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Россия, г. Красноярск

<sup>™</sup>tovbis@bk.ru

Аннотация. Актуальность. Определяется необходимостью разработки высокоэффективных способов очистки технологического раствора от примесных ионов кальция и алюминия для промышленного получения гидроксида лития на АО «Химико-металлургический завод» в городе Красноярске. Цель. Разработка способов снижения содержания примесных ионов кальция и алюминия в технологическом растворе гидроксида лития после каустификации до концентрации 5–10 мг/л. Методы. Упаривание и кристаллизация, осаждение коллоидных осадков алюминия и кальция аммиачным буферным раствором, химическое осаждение 8-гидроксихинолином. Результаты и выводы. Показана эффективность примененных способов очистки технологического раствора гидроксида лития от ионов кальция и алюминия: упаривание с последующей кристаллизацией, осаждение аммиачным буферным раствором, осаждение в виде гидроксихинолятов. Экспериментально установлено, что при использовании способа упаривания с последующей кристаллизацией достигается степень извлечения примесных ионов алюминия Al3+ – 29 %; а ионов кальция Са<sup>2+</sup> – 56 %. При очистке технологического раствора осаждением коллоида гидроксида алюминия аммиачным буферным раствором степень извлечения составила для ионов алюминия Al<sup>3+</sup> – 96 %; для ионов кальция Ca<sup>2+</sup> – 67 %. Применение метода химического осаждения с использованием 8-гидроксихинолина в щелочном растворе показало степень извлечения ионов алюминия Al<sup>3+</sup> - 20 %; а ионов кальция Ca<sup>2+</sup> - 76 %. Установлено, что способ с упариванием и кристаллизацией технологического раствора не требует применения специальных реагентов. Способ с использованием аммиачного буферного раствора для удаления примесных ионов кальция и алюминия показал простоту и эффективность. Впервые предложен способ очистки технологического раствора после каустификации с применением водно-щелочного раствора 8-гидроксихинолина, исключающий использование органических, огнеопасных и токсичных растворителей.

**Ключевые слова:** каустификация, карбонат лития, примесные катионы, аммиачный буферный раствор, 8гидроксихинолин, гидроксихинолинаты металлов

**Благодарности:** Авторы статьи выражают благодарность за предоставленные технологические растворы АО «Химико-металлургический завод», г. Красноярск.

**Для цитирования:** Высокоэффективная очистка технологического раствора при получении гидроксида лития способом каустификации / Н.И. Полежаева, Т.А. Лунева, Д.Г. Слащинин, М.С. Товбис // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 112–118. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4694

UDC 546.623.34 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4694

# Highly efficient purification of the process solution when producing lithium hydroxide by caustification

# N.I. Polezhaeva, T.A. Luneva, D.G. Slashchinin, M.S. Tovbis<sup>™</sup>

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russian Federation

<sup>™</sup>tovbis@bk.ru

Abstract. Relevance. The need to develop highly effective methods for purifying the process solution from impurity calcium and aluminum ions for the industrial production of lithium hydroxide at the Chemical Metallurgical Plant JSC in Krasnoyarsk. Aim. Development of methods for reducing the content of impurity calcium and aluminum ions in the process solution of lithium hydroxide after caustification to a concentration of 5–10 mg/l. Methods. Evaporation and crystallization, precipitation of colloidal sediments of aluminum and calcium with an ammonia buffer solution, chemical precipitation with 8hydroxyquinoline. *Results and conclusions.* The effectiveness of the applied methods for purifying a process solution of lithium hydroxide from calcium and aluminum ions was shown: evaporation followed by crystallization, precipitation with an ammonia buffer solution, precipitation in the form of hydroxyquinolates. It was experimentally established that when using the evaporation method followed by crystallization, the degree of extraction of impurity aluminum ions Al<sup>3+</sup> is achieved 29%; and calcium ions  $Ca^{2+}$  – 56%. When cleaning the process solution by precipitation of aluminum hydroxide colloid with an ammonia buffer solution, the degree of extraction for aluminum ions Al<sup>3+</sup> was 96%; for calcium ions Ca<sup>2+</sup> - 67%. The use of the chemical precipitation method with 8-hydroxyquinoline in an alkaline solution showed the degree of extraction of aluminum ions Al<sup>3+</sup> 20%; and calcium ions Ca<sup>2+</sup> – 76%. It was established that the method of evaporation and crystallization of the process solution does not require the use of special reagents. A method using an ammonia buffer solution to remove impurity calcium and aluminum ions shown to be simple and effective. For the first time, a method was proposed for cleaning the process solution after caustification using an aqueous-alkaline solution of 8-hydroxyquinoline, excluding the use of organic, flammable and toxic solvents.

**Keywords:** caustification, lithium carbonate, impurity cations, ammonia buffer solution, 8-hydroxyquinoline, metal hydroxyquinolinates

**Acknowledgements:** The authors of the article express gratitude for the technological solutions provided by Chemical-Metallurgical Plant, Krasnoyarsk, Russian Federaion.

**For citation:** Polezhaeva N.I., Luneva T.A., Slashchinin D.G., Tovbis M.S. Highly efficient purification of the process solution when producing lithium hydroxide by caustification. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 112–118. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4694

#### Введение

Литий – один из важных элементов для многих отраслей промышленности. Спрос на литиевые ресурсы резко возрастает в связи с быстрым развитием электромобилей и литий-ионных аккумуляторов [1–3].

Мировой спрос на литиевые ресурсы ускорило открытие многочисленных литиевых месторождений, что способствовало расширению областей его применения [4–6]. В настоящее время разработан метод прямой экстракции лития, который стал альтернативой экстракции лития из рассолов и обеспечил снижение воздействия на окружающую среду [7–9].

Соединения лития получают либо из исходных твердых минералов (сподумен, лепидолит, петалит), либо из жидких литийсодержащих сырьевых источников (озерные рассолы, рассолы саларов, глубинные подземные рассолы, минерализованные воды) [10–16].

В настоящее время при переработке сподумена используется сернокислотный и щелочной методы переработки [10].

Карбонат лития, образующийся при переработке литийсодержащего сырья, служит источником получения различных соединений лития, основными из которых являются гидроксид и хлорид.

Единственным промышленным способом получения гидроксида лития является каустификация известью в растворе, который описан в литературе [17]:

$$Li_2CO_3+Ca(OH)_2 \rightarrow 2LiOH+CaCO_3$$

Из данных по растворимости в системе Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 75 °C следует, что максимальная концентрация LiOH не может быть выше 36 г/л, т. е. можно получать только разбавленные растворы LiOH. Исходным продуктом при каустификации является влажный карбонат лития. Карбонат лития и гидроксид кальция замешивают в реакторе; известь берется в количестве 105 % от теоретического. Реакционная масса нагревается до кипения. Затем пульпу отстаивают и осветленный раствор декантируют. Он содержит 28,5-35,9 г/л LiOH. Шлам (карбонат кальция) подвергают трехстадийной противоточной промывке для дополнительного извлечения гидроксида лития. Основной раствор упаривают до 166,6 г/л LiOH. Затем температуру понижают до 40 °C. Гидроксид лития выделяется в виде моногидрата LiOH·H<sub>2</sub>O, кристаллы которого отделяют от маточного раствора центрифугированием. Для получения чистого соединения первичный продукт перекристаллизовывают. Выход лития в готовый продукт – 85–90 %. Основной недостаток метода - высокие требования к чистоте исходных продуктов.

Способ каустификации карбоната лития известью для получения гидроксида лития положен в основу технологии, применяемой на АО «Химикометаллургический завод» в городе Красноярске (АО «ХМЗ»). При данном способе технологические растворы накапливают значительное количество ионов кальция и алюминия. Целью настоящего исследования стала разработка способов снижения содержания примесных ионов кальция и алюминия в технологическом растворе после каустификации до концентрации 5–10 мг/л, не приводящих к дополнительному загрязнению другими компонентами.

#### Объекты и методика исследования

Объектом исследования служил технологический раствор, передаваемый АО «ХМЗ», образующийся после поступления пульпы из каскадов каустификации на декантацию – разделение жидкой и твердой фаз: раствора гидроксида лития и твердого осадка карбоната кальция. Количество исходного технологического раствора в каждом из переданных для исследования образцов составляло 10 л, что с учетом плотности соответствует 12,2 кг.

Раствор после фильтрования анализировали методами атомно-абсорбционной спектроскопии для ионов лития и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для определения концентрации ионов кальция и алюминия. Анализ образцов растворов на содержание основных компонентов и примесных ионов выполняли с помощью приборов атомно-абсорбционной спектроскопии ICE 3300 (Thermo Fisher Scientific, США) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой iCAP 7400 Duo (Thermo Fisher Scientific, США) с относительной ошибкой не более 1,5 %.

Все данные, приведенные в таблицах, представляют собой усредненные величины по трем параллельным определениям, с указанием доверительного интервала.

В табл. 1 представлены данные по исходному химическому составу технологического раствора, содержащего в больших количествах примесные ионы кальция и алюминия и в меньших количествах – другие ионы.

Таблица 1. Химический состав исходного технологического раствора, мг/л

 Table 1.
 Chemical composition of the initial process solution, mg/l

Литий и примесные ионы Lithium and impurity ions	Раствор после каустификации Solution after causticization
Li <sub>2</sub> O	16770 ±250
Al <sup>3+</sup>	13,9 ±0,21
Ca <sup>2+</sup>	33,2 ±0,50

Очистку технологического раствора после каустификации осуществляли несколькими способами.

Способ 1. Упаривание и кристаллизацию технологического раствора осуществляли по общепринятой методике: нагревали раствор при постоянном перемешивании и атмосферном давлении. Упаривание проводили до образования насыщенного раствора (признаком служило появление мутности). После упаривания раствор охлаждали до температуры 20-30 °C и фильтровали, используя колбу Бунзена с воронкой Бюхнера. Раствор после фильтрования анализировали методом атомноэмиссионной спектрометрии с индуктивносвязанной плазмой для определения концентрации ионов кальция и алюминия.

Способ 2. Очистку раствора проводили осаждением коллоидных осадков гидроксидов алюминия и кальция аммиачным буферным раствором по следующей методике. К 50 см<sup>3</sup> раствора добавляли 40 г щавелевой кислоты при перемешивании, что снижало pH раствора до 4 (контроль pH-метром). На осаждение гидроксидов уходило примерно 50 см<sup>3</sup> аммиачного буферного раствора (pH 10).

Способ 3. Для очистки раствора от примесных ионов кальция и алюминия применяли метод химического осаждения с использованием 8гидроксихинолина в водно-щелочном растворе. В этом варианте впервые предложена методика, исключающая использование органических растворителей (хлороформ, четыреххлористый углерод и др.), которые обычно применяют при выделении гидроксихинолятов.

Осаждение гидроксихинолятов кальция и алюминия осуществляли по следующей методике: к исследуемому образцу добавляли твердую щелочь NaOH в соотношении: исследуемый раствор:8гидроксихинолин:щелочь – 20:1:0,2. Осаждение проводили при атмосферном давлении и комнатной температуре. Время формирования осадка составляло 1,5 часа. После протекания реакции раствор отфильтровывали от гидроксихинолятов алюминия и кальция.

#### Результаты исследования и их обсуждение

В литературе при получении высокочистого моногидрата лития из литийсодержащих отходов различных производств обычно приводится химическая схема получения высокочистого LiOH·H<sub>2</sub>O из технического карбоната лития, в которой примесные ионы удаляли методом осаждения в виде нерастворимых соединений: CaCO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, Al(OH)<sub>3</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, MgSiO<sub>3</sub> [18, 19].

Очистка методом осаждения (способ 1) в виде нерастворимых соединений примесных ионов из исследуемых технологических растворов при их кипячении с упариванием показала достаточную эффективность, то есть наблюдалось уменьшение концентрации как ионов кальция, так и алюминия (табл. 2).

Эти данные можно объяснить тем, что в щелочной среде образуется коллоид Al(OH)<sub>3</sub> с отрицательно заряженными коллоидными частицами (см ниже).

Таблица 2.	Содержание	ионов	кальция	и	алюм	иния	в
	технологиче	ских ра	істворах	noc	сле уг	арива	а-
	ния с последу	ющей к	ристаллі	ізаі	цией, л	мг/л	

 
 Table 2.
 Content of calcium and aluminum ions in process solutions after evaporation followed by crystallization, mg/l

При-		Раствор по-	Степень
месные	Исходный техноло-	сле упарива-	извлече-
ионы	гический раствор	ния	ния, %
Impurity	Initial process solution	Solution after	Extraction
ions		evaporation	rate, %
Раств	ор после каустификации	/Solution after cau	ustification
Al <sup>3+</sup>	13,9 ±0,21	9,87 ±0,15	29
Ca <sup>2+</sup>	33,2 ±0,50	14,74 ±0,22	56

Известно, что особенно сильно влияние pH среды на гидрозоль Al(OH)<sub>3</sub>, являющийся амфотерным соединением [20]. В слабощелочной среде (pH 7,5–8) ионизация по основному типу невозможна из-за избытка OH<sup>-</sup>ионов:

$$Al(OH)_3 = Al(OH)_2O^+ H^+$$
.

При более высоких значениях рН ионизация происходит следующим образом:

$$Al(OH)_2O^++H^+=AlO_2^-+H^++H_2O.$$

Потенциалобразующими ионами в мицелле золя гидроксида алюминия являются ионы AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>, и колло-идные частицы приобретают отрицательный заряд.

$$\{nAl(OH)_3mAlO_2(m-x)H^+\}^{x-} \times H^+$$

За счет электростатических сил притяжения к отрицательно заряженным коллоидным частицам катионы входят в диффузную часть двойного электрического слоя, вытесняя при этом противоионы Н<sup>-</sup>. На отрицательно заряженных коллоидных частицах гидрозоля преимущественно адсорбируются катионы, имеющие больший заряд, так как они сильнее притягиваются к коллоидным частицам. При упаривании катионы, включая кальций, осаждаются в виде нерастворимых соединений. С повышением температуры увеличивается кинетическая энергия противоионов в мицеллах золя. Преодолевая электростатические и ван-дер-ваальсовые силы притяжения, противоионы переходят из адсорбционного слоя в диффузный слой. При дальнейшем повышении температуры процессы десорбции ионов захватывают уже более глубокие области двойного электрического слоя, начинается отрыв потенциалобразующих ионов AlO<sub>2</sub> от твердой поверхности микрокристаллов и они переходят в раствор.

По второму способу от коллоида гидроксида алюминия технологический раствор очищали аммиачным буферным раствором, состоящим из смеси гидроксида и хлорида аммония. Гидроксид алюминия осаждали раствором аммиака в присутствии солей аммония, которые способствуют проведению осаждения, так как ионы аммония составляют с аммиаком буферную смесь и тем самым дают возможность создать в растворе требуемое значение pH не менее 8; кроме того, соли аммония вызывают флокуляцию коллоидных частиц. Значение pH раствора, необходимое для полного осаждения гидроксида алюминия, определяли с помощью pHметра (способ 2). Следует отметить, что контроль щелочности раствора необходим, поскольку при очистке технологического раствора нельзя допустить понижения pH, которое может привести к появлению в гидроксиде лития его солей и, соответственно, к снижению чистоты искомого гидроксида. Данные о содержании примесных ионов кальция и алюминия представлены в табл. 3.

Таблица З.	Содержание	ионов	кальция	и	алю	миния	в
	технологиче	ских ро	астворах	no	сле	очисти	ки
	аммиачным (	буферо.	м, мг/л				

 
 Table 3.
 Content of calcium and aluminum ions in process solutions after cleaning with ammonia buffer, mg/l

Раствор после каустификации/Solution after caustification				
Примес-	Исходный	Раствор, после оса-	Степень	
ные	технологиче-	ждения коллоидов	извлечения,	
ионы	ский раствор	Solution after	%	
Impurity	Initial process	precipitation of	Extraction	
ions	solution	colloids	rate, %	
Al <sup>3+</sup>	13,9 ±0,21	0,55 ±0,01	96	
Ca <sup>2+</sup>	33,2 ±0,50	10,80 ±0,16	67	

Представленный способ показал высокоэффективную очистку технологического раствора от ионов кальция и алюминия, т. к. при осаждении коллоида Al(OH)<sub>3</sub> осаждаются ионы кальция, адсорбированные на коллоидных частицах. Единственным недостатком этого эффективного метода очистки технологического раствора после каустификации является применение раствора гидроксида аммония, обладающего резким, неприятным запахом, что в условиях производства требует дополнительного применения местной вентиляции и других защитных мер.

Из литературных источников известно, что одним из высокоэффективных методов удаления алюминия и кальция является извлечение ионов этих металлов методом экстракции с применением органических растворителей с помощью 8-гидроксихинолина (рисунок) из-за образования гидроксихинолятов. Реагент образует с алюминием и кальцием внутрикомплексные соединения при pH=10–13 [21, 22].

Образующиеся комплексные гидроксихиноляты алюминия и кальция в известных способах подвергают экстракции органическими растворителями, такими как хлороформ и четыреххлористый углерод, с последующим отделением органического слоя, содержащего гидроксихиноляты металлов от водного технологического раствора гидроксида лития.



**Рисунок.** Реакция образования гидроксихинолятов алюминия **Figure.** Reaction of formation of aluminum hydroxyquinolates

Во избежание использования органических растворителей на стадии экстракции мы применили способ, включающий реакцию водно-щелочного раствора 8-гидроксихинолина с технологическим раствором гидроксида лития после каустификации. При этом примесные металлы выпадали в осадок в виде гидроксихинолятов, что давало возможность удалять их простым фильтрованием, исключая стадию экстракции органическим растворителем. Отделение примесных металлов в виде нерастворимых гидроксихинолятов потребовало коренного изменения технологической схемы этого важного производства.

Данные по осаждению ионов алюминия и кальция в виде гидроксихинолятов представлены в табл. 4.

Таблица 4.	Содержание ионов кальция после осаждения
	8-гидроксихинолином в щелочной среде, мг/л

Table 4.Content of calcium ions after precipitation with<br/>8-hydroxyquinoline in an alkaline medium, mg/l

Примес-	Исходный	Раствор после очистки	Стопони из
ные ионы	технологиче- ский раствор	8-гидроксихинолином Solution after	влечения, %
Impurity ions	Initial process solution	purification with 8-hydroxyguinoline	%
Раствор после каустификации/Solution after caustification			ustification
Al <sup>3+</sup>	13,9 ±0,21	11,10 ±0,17	20
Ca <sup>2+</sup>	33,2 ±0,50	7,85 ±0,12	76

Данные табл. 4 объясняются тем, что в исходном растворе ионов кальция почти в 2,5 раза больше, чем ионов алюминия, поэтому при осаждении

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

8-гидроксихинолином гидроксихинолятов кальция образуется больше, чем алюминия.

#### Заключение

- Показана эффективность примененных способов очистки технологического раствора гидроксида лития от ионов кальция и алюминия: упаривание с последующей кристаллизацией, осаждение аммиачным буферным раствором, осаждение в виде гидроксихинолятов.
- Способ с упариванием и кристаллизацией технологического раствора не требует применения специальных реагентов, однако является весьма энергозатратным из-за применения большого количества водяного пара в производственных условиях для обогрева реактора.
- В способе с использованием аммиачного буферного раствора для удаления примесных ионов металлов, несмотря на простоту и эффективность данного метода, требуется вентиляция для удаления паров аммиака для защиты персонала на рабочем месте.
- 4. Впервые предложенный нами способ очистки технологического раствора после каустификации с применением водно-щелочного раствора 8-гидроксихинолина и фильтрацией образующихся осадков исключает недостатки известных методов, в которых используются органические, огнеопасные и токсичные растворители при экстракции гидроксихинолятов.
- 1. Lithium extraction from salt lakes with different hydrochemical types in the Tibet Plateau / Tao Ding, Mianping Zheng, Suping Peng, Yuhan Lin, Xuefei Zhang, Mingming Li // Geoscience Frontiers. 2023. Vol. 14 (101485). P. 1–17.
- Environmental impacts of lithium hydroxide monohydrate production from spodumene concentrate. A simulation-based life cycle assessment / H. Lappalainen, M. Rinne, H. Elomaa, J. Aromaa, M. Lundstrom // Minerals Engineering. 2024. Vol. 209 (108632). P. 1–9.
- Fluorinated electrolyte formulations design enabling high-voltage and long-life lithium metal batteries / Yuxin Rao, Xue Li, Shangquan Zhao, Pengfei Liu, Fanglin Wu, Xiang Liu, Naigen Zhou, Shan Fang, Stefano Passerini // Nano Energy. – 2024. – Vol. 123 (109362). – P. 1–12.
- Pressure leach of β-spodumene with carbonic acid: Weak acid process for extraction of lithium / M.F. Alhadad, H.C. Oskierski, J. Chischi, G. Senanayake, B. Schulz, A.A. Suvorova, S.E.M. Gain, B.Z. Dlugogorski // Minerals Engineering. – 2023. – Vol. 204 (108398). – P. 1–17.
- Classification and mineralization of global lithium deposits and lithium extraction technologies for exogenetic lithium deposits / Mian-ping Zheng, En-yuan Xing, Xue-fei Zhang, Ming-ming Li, Dong Che, Ling-zhong Bu, Jia-huan Han, Chuan-yong Ye // China Geology. – 2023. – Vol. 6. – P. 547–566.

- 6. Lithium extraction from hard rock lithium ores (spodumene, lepidolite, zinnwaldite, petalite): technology, resources, environment and cost / Tian-ming Gao, Na Fan, Wu Chen, Tao Dai // China Geology. 2023. Vol. 6. P. 137–153.
- Yasaman Boroumand, Amir Razmjou. Adsorption-type aluminium-based direct lithium extraction: the effect of heat, salinity and lithium content // Desalination. – 2024. – Vol. 577. – 117406.
- Desemond C., Soucy G., Laroche N. Reductive thermal plasma conversion of a spodumene concentrate and impact on lithium extraction // Minerals Engineering. – 2024. – Vol. 211. – 108682.
- 9. Selective lithium extraction from spent lithium-ion batteries through polyvinyl chloride thermal decomposition-based gas-solid reaction / Biyuan Yang, Xinyu Lu, Xiaowei Wang, Jiafeng Zhang // Heliyon. 2024. Vol. 10. e25575.
- Литий, его химия и технология / Ю.И. Остроушко, П.И., Бучихин В.В. Алексеева, Т.Ф. Набойщикова, Г.А. Ковда, С.А. Шелкова, Р.Н. Алексеева, М.А. Маковецкая. – М.: Атомиздат, 1960. – 199 с.
- Реализация комплексной технологии переработки рассолов хлоридного кальциевого типа с получением безбромного литиевого концентрата / А.Д. Рябцев, Н.П. Коцупало, Л.Т. Менжерес, А.А. Кураков, Н.М. Немков // Химическая технология. – 2023. – Т. 24. – № 9. – С. 337–342.
- 12. Способ получения моногидрата гидроксида лития из рассолов: пат. Рос. Федерация № 2713360 С2; заявл. 25.09.2019; № 2019130117; опубл. 04.02.2020.
- 13. Способ получения моногидрата гидроксида лития из рассолов и установка для его осуществления: пат. Рос. Федерация № 2656452 С2; заявл. 04.02.2016; № 2016103702; опубл. 05.06.2018.
- 14. Способ получения литиевого концентрата из литиеносных природных рассолов и его переработки в хлорид лития или карбонат лития: пат. Рос. Федерация № 2656452 С2; заявл. 04.02.2016; № 2016103702; опубл. 05.06.2018.
- Получение высокочистого моногидрата гидроксида лития из природных хлоридных рассолов / А.Д. Рябцев, Н.М. Немков, Н.П. Коцупало, Е.В. Мамылова, О.И. Чаюкова // Химическая технология. – 2018. – Т. 19. – № 6. – С. 256–263.
- 16. Способ получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих соли лития: пат. Рос. Федерация № 2769609 С2; заявл. 31.03.2021; № 2021108817; опубл. 04.04.2022.
- 17. Зимина Г.В., Потапова А.М., Смирнова И.Н. Химия и технология лития. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2014. 60 с.
- 18. Немков Н.М., Рябцев А.Д., Мухин В.В. Получение высокочистого моногидрата гидроксида лития из литийсодержащих отходов различных производств // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 7. С. 80–84.
- 19. Способ получения моногидрата лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих карбонат лития: пат. Рос. Федерация № 2196735; заявл. 26.07.2001; опубл. 20.01.2003. Бюл. № 2.
- 20. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 356 с.
- 21. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Часть вторая. М.: Химия, 1969. 1206 с.
- 22. Аликина Е.Н. Аналитическая химия. Качественный анализ. Пермь, 2019. 202 с. URL: https://elis.psu.ru/node/605211 (дата обращения 12.05.2024).

#### Информация об авторах

**Наталья Ивановна Полежаева**, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Россия, 660037, г. Красноярск, пр. им. газеты Красноярский рабочий, 31; piv-80@mail.ru; https://orcid.org/0000-0009-8973-9832

**Татьяна Анатольевна Лунева**, кандидат технических наук, доцент кафедры фундаментальной химии Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Россия, 660037, г. Красноярск, пр. им. газеты Красноярский рабочий, 31; luneva@sibsau.ru; https://orcid.org/0000-0001-5681-3658

**Дмитрий Геннадьевич Слащинин**, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Россия, 660037, г. Красноярск, пр. им. газеты Красноярский рабочий, 31; sdg1987@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-0153-6822

**Михаил Семенович Товбис**, доктор химических наук, профессор, научный консультант Института химических технологий Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Россия, 660037, г. Красноярск, пр. им. газеты Красноярский рабочий, 31; tovbis@bk.ru; https://orcid.org/0000-0002-5936-0401

Поступила в редакцию: 13.05.2024 Поступила после рецензирования: 03.06.2024 Принята к публикации: 07.10.2024

#### REFERENCES

- 1. Tao Ding, Mianping Zheng, Suping Peng, Yuhan Lin, Xuefei Zhang, Mingming Li. Lithium extraction from salt lakes with different hydrochemical types in the Tibet Plateau. *Geoscience Frontiers*, 2023, vol. 14 (101485). pp. 1–17.
- Lappalainen H., Rinne M., Elomaa H., Aromaa J., Lundstrom M. Environmental impacts of lithium hydroxide monohydrate production from spodumene concentrate. A simulation-based life cycle assessment. *Minerals Engineering*, 2024, vol. 209 (108632). pp. 1–9.

- Yuxin Rao, Xue Li, Shangquan Zhao, Pengfei Liu, Fanglin Wu, Xiang Liu, Naigen Zhou, Shan Fang, Stefano Passerini. Fluorinated electrolyte formulations design enabling high-voltage and long-life lithium metal batteries. *Nano Energy*, 2024, vol. 123 (109362). pp. 1–12.
- Alhadad M.F., Oskierski H.C., Chischi J., Senanayake G., Schulz B., Suvorova A.A., Gain S.E.M., Dlugogorski B.Z. Pressure leach of β-spodumene with carbonic acid: Weak acid process for extraction of lithium. *Minerals Engineering*, 2023, vol. 204 (108398). pp. 1–17.
- 5. Mian-ping Zheng, En-yuan Xing, Xue-fei Zhang, Ming-ming Li, Dong Che, Ling-zhong Bu, Jia-huan Han, Chuan-yong Ye. Classification and mineralization of global lithium deposits and lithium extraction technologies for exogenetic lithium deposits. *China Geology*, 2023, vol. 6, pp. 547–566.
- 6. Tian-ming Gao, Na Fan, Wu Chen, Tao Dai. Lithium extraction from hard rock lithium ores (spodumene, lepidolite, zinnwaldite, petalite): technology, resources, environment and cost. *China Geology*, 2023, vol. 6, pp. 137–153.
- 7. Yasaman Boroumand, Amir Razmjou. Adsorption-type aluminium-based direct lithium extraction: the effect of heat, salinity and lithium content. *Desalination*, 2024, vol. 577, 117406.
- 8. Colin Desemond, Gervais Soucy, Nicolas Laroche. Reductive thermal plasma conversion of a spodumene concentrate and impact on lithium extraction. *Minerals Engineering*, 2024, vol. 211 (108682). Статья из журнала на англ. яз.
- 9. Biyuan Yang, Xinyu Lu, Xiaowei Wang, Jiafeng Zhang. Selective lithium extraction from spent lithium-ion batteries through polyvinyl chloride thermal decomposition-based gas-solid reaction. *Heliyon*, 2024, vol. 10, e25575.
- 10. Ostroushko Yu.I., Buchikhin P.I., Alekseeva V.V., Naboishchikova T.F., Kovda G.A., Shelkova S.A., Alekseeva R.N., Makovetskaya M.A. *Lithium, its chemistry and technology*. Moscow, Atomizdat Publ., 1960. 199 p. (In Russ.)
- Ryabtsev A.D., Kotsupalo N.P., Menzheres L.T., Kurakov A.A., Nemkov N.M. Implementation of a complex technology for processing calcium chloride brines to produce bromine-free lithium concentrate. *Chemical technology*, 2023, vol. 24, no. 9, pp. 337–342. (In Russ.)
- 12. Ryabtsev A.D., Nemkov N.M., Titarenko V.I., Kotsupalo N.P., Kurakov A.A., Kochnev A.M. *Method for producing lithium hydroxide monohydrate from brines*. Patent RF, no. 2713360 C2 2020. (In Russ.)
- 13. Ryabtsev A.D., Nemkov N.M., Titarenko V.I., Kotsupalo N.P. *Method for producing lithium hydroxide monohydrate from brines and installation for its implementation*. Patent RF, no. 2656452, 2018. (In Russ.)
- 14. Ryabtsev A.D., Titarenko V.I., Kotsupalo N.P., Menzheres L.T., Mamylova E.V., Kurakov A.A., Nemkov N.M., Kurakov A.A., Antonov S.A., Gushchina E.P. *Method for obtaining lithium concentrate from lithium-bearing natural brines and its processing into lithium chloride or lithium carbonate*. Patent RF, no. 2656452, 2018. (In Russ.)
- 15. Ryabtsev A.D., Nemkov N.M., Kotsupalo N.P., Mamylova E.V., Chayukova O.I. Preparation of high-purity lithium hydroxide monohydrate from natural chloride brines. *Chemical technology*, 2018, vol. 19, no. 6, pp. 256–263. (In Russ.)
- 16. Ryabtsev A.D., Nemkov N.M., Titarenko V.I., Kurakov A.A., Letuev A.V. *Method for producing high-purity lithium hydroxide monohydrate from materials containing lithium salts.* Patent RF, no. 2769609, 2022. (In Russ.)
- 17. Zimina G.V., Potapova A.M., Smirnova I.N. *Chemistry and technology of lithium*. Moscow, MITHT named after M.V. Lomonosov Publ., 2014. 60 p. (In Russ.)
- 18. Nemkov N.M., Ryabtsev A.D., Mukhin V.V. Preparation of high-purity lithium hydroxide monohydrate from lithium-containing waste of various industries. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2004, vol. 307, no. 7, pp. 80–84. (In Russ.)
- 19. Ryabtsev A.D., Nemkov N.M., Serikova L.A., Titarenko V.I., Sudarev S.V. *Method for producing high-purity lithium monohydrate from materials containing lithium carbonate.* Patent RF, no. 2196735, 2003. (In Russ.)
- 20. Babenkov E.D. Water purification using coagulants. Moscow, Nauka Publ., 1977. 356 p. (In Russ.)
- 21. Charlot G. Methods of analytical chemistry. *Quantitative analysis of inorganic compounds*. Part two. Moscow, Khimiya Publ., 1969. 1206 p. (In Russ.)
- 22. Alikina E.N. *Analytical chemistry. Qualitative analysis.* Perm, 2019. 202 p. (In Russ.) Available at: https://elis.psu.ru/node/605211 (accessed 12 May 2024).

#### Information about the authors

**Natalya I. Polezhaeva**, Cand. Sc., Associate Professor, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 31, Krasnoyarsky rabochiy avenue, Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation; piv-80@mail.ru; https://orcid.org/0000-0009-8973-9832

**Tatyana A. Luneva**, Cand. Sc., Associate Professor, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 31, Krasnoyarsky rabochiy avenue, Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation; luneva@sibsau.ru; https://orcid.org/0000-0001-5681-3658

**Dmitry G. Slashchinin,** Cand. Sc., Associate Professor, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 31, Krasnoyarsky rabochiy avenue, Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation; sdg1987@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-0153-6822

**Mikhail S. Tovbis,** Dr. Sc., Professor, Scientific Consultant, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 31, Krasnoyarsky rabochiy avenue, Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation; tovbis@bk.ru; https://orcid.org/0000-0002-5936-0401

Received: 13.05.2024 Revised: 03.06.2024 Accepted: 07.10.2024 УДК 004.021 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4613 Шифр специальности ВАК: 2.4.2

# Создание интеллектуальной системы управления для технологических комплексов предприятий алюминиевой промышленности

# Н.М. Зайцева<sup>1</sup>, И.Ю. Семыкина<sup>2<sup>⊠</sup></sup>

<sup>1</sup> Торайгыров университет, Республика Казахстан, г. Павлодар, <sup>2</sup> Севастопольский государственный университет, Россия, г. Севастополь

<sup>™</sup>arinasemykina@gmail.com

Аннотация. Актуальность. Алюминиевая промышленность является одной из значимых мировых отраслей и отличается высокой экологической нагрузкой, ресурсоемкостью и энергоемкостью. Для снижения негативного влияния алюминиевого производства ведутся работы по совершенствованию его технологических процессов, нацеленные на повышение доли извлечения алюминия, снижение объемов отходов и снижение энергозатрат. Задача снижения энергоемкости производства решается в том числе за счет внедрения систем управления энергопотреблением. В силу сложности и многосвязности технологических процессов производства алюминия для таких систем управления неэффективно применение традиционных линейных подходов и требуется построение адекватных математических моделей. При этом на уровне производства использование математических моделей, опирающихся на феноменологическое описание протекающих физических процессов, чрезмерно усложняет задачу управления, вследствие чего актуальным является использование интеллектуальных и адаптивных подходов и к построению моделей технологических процессов, и к решению задач оптимального управления энергопотреблением. Объекты: технологические комплексы предприятий алюминиевой промышленности, обладающие свойствами инерционности, нелинейности и замкнутости; система управления на основе методов искусственного интеллекта. В качестве иллюстрации выбрано производство глинозема. Цель: разработка моделей, способных адекватно описывать взаимосвязанные процессы, протекающие в рассматриваемых технологических комплексах, а также разработка системы управления, позволяющей решать задачи оптимального управления энергопотреблением. Методы: для моделирования технологических процессов производства алюминия на основе балансовых уравнений в условиях неопределенности применена теория нечетких множеств, а также метод градиентного спуска для идентификации параметров модели; в задачах оптимизации использован метод генетического алгоритма. Результаты. Разработаны модель баланса материальных потоков и модель изменения технологических режимов, определяющие энергопотребление технологических комплексов предприятия алюминиевой промышленности с непрерывным инерционным нелинейным замкнутым производством. На базе полученных моделей определены динамические характеристики энергопотребления, а также параметры протекания технологических процессов в зависимости от основных управляемых параметров, что позволяет предсказывать аварийные ситуации. Решена оптимизационная задача управления энергопотреблением непрерывного производства с учетом технологических параметров и стоимостных факторов.

**Ключевые слова:** производство алюминия, управление энергопотреблением, моделирование в условиях неопределенности, оптимальное управление, нечеткие множества, генетический алгоритм

**Для цитирования:** Зайцева Н.М., Семыкина И.Ю. Создание интеллектуальной системы управления для технологических комплексов предприятий алюминиевой промышленности // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 119–132. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4613 UDC 004.021 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4613

# Intelligent control system for technological complexes of aluminum industry enterprises

### N.M. Zaytseva<sup>1</sup>, I.Yu. Semykina<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Toraygyrov University, Pavlodar, Republic of Kazakhstan <sup>2</sup> Sevastopol State University, Sevastopol, Russian Federation

<sup>™</sup>arinasemykina@gmail.com

Abstract. Relevance. Aluminum production is one of the most important industries all over the world. It has a high environmental load, resource and energy intensity. To reduce the negative impact of aluminum production, efforts are underway to improve its technological processes, aimed at increasing aluminum recovery rates, reducing waste volumes, and lowering energy consumption. The reduction of energy consumption can be achieved, among others, through implementing control systems that provide energy management. Due to the complexity and multiplicity of technological processes in aluminum production, the use of traditional linear approaches for such control systems is ineffective, and adequate mathematical models are required. At the same time, for the production level, the use of mathematical models based on a phenomenological description of the ongoing physical processes overly complicates the control task. As a result, the use of intelligent and adaptive approaches to both the mathematical description of technological processes and the optimal energy consumption management is relevant. Objects. Technological complexes of aluminum production, which have the properties of inertia, nonlinearity, and closedness; and the control system based on artificial intelligence methods. Alumina production is chosen as an illustration. Aim. To develop mathematical models capable of adequately describing the interrelated processes in the technological complexes under consideration, as well as the control system that allows optimal energy consumption management. Methods. For the mathematical model based on balance equations under uncertainty, the fuzzy-set theory was used along with the gradient descent method to identify the model parameters; for the optimization task, the genetic algorithm method was used. Results. The mass balance model and the process conditions changing model have been developed to determine the energy consumption for the technological complexes of aluminum production with continuous inertial nonlinear closed production. Based on these models, the dynamic characteristics of energy consumption and the parameters of technological processes were determined depending on the main controlled parameters, allowing us to predict emergencies. Considering technological parameters and cost factors, the optimization task for energy consumption management was solved.

**Keywords:** aluminum production, energy consumption management, modeling under uncertainty, optimal control, fuzzy set, genetic algorithm

**For citation:** Zaytseva N.M. Semykina I.Yu. Intelligent control system for technological complexes of aluminum industry enterprises. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 119–132. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4613

#### Введение

Производство алюминия имеет критическую важность для мировой экономики как сырье для современной строительной промышленности, легкового и железнодорожного транспорта, авиастроения, производства электрооборудования.

Наиболее часто алюминий извлекают из бокситов, добываемых на крупных карьерах [1–3], которые обрабатывают горячими растворами щелочей по методу Байера, с получением в результате гидроксидов алюминия и красного шлама, являющегося опасным отходом [4]. Ежегодный прирост мировых объемов свалок красного шлама оценивается в 120·10<sup>6</sup> т, что близко к годовому мировому производству первичного алюминия [5]. Следующей стадией производства является получение глинозема, для чего гидроксиды алюминия отделяют, высушивают и кальцинируют. Среднемировой уровень электропотребления при этом около 6000 кВтч/т [6].

Далее глинозем восстанавливают методом электролиза в расплавленном криолите, где в качестве анода используют угольные блоки, в результате чего выделяются большие объемы CO<sub>2</sub> [1]. При оценке эмиссии CO<sub>2</sub> также следует учитывать, потребляется ли в процессе электроэнергия от угольных электростанций [7, 8]. Потребление электроэнергии на данной стадии зависит от многих факторов и в среднем по миру составляет 14000–15500 кВтч/т [9]. При этом средний коэффициент выбросов в пересчете на эмиссию CO<sub>2</sub> составляет 9,9 т CO<sub>2</sub>-экв на тонну алюминия для Италии и 16,5–21,7 т CO<sub>2</sub>-экв на тонну алюминия для Китая [6].

Доля извлечения алюминия в процессах производства глинозема и электролитического алюминия в мире составляют примерно 81,76 и 96,75 %, а значит только на этих двух стадиях производства теряется около 20 % [2].

Изделия из извлеченного алюминия изготавливают путем литья, прокатки или экструзии. Эта стадия производства также весьма энергоемка. Например, в Индии потребление электроэнергии при прокатке составляет 1650–1800 кВтч/т, а в мировой практике наиболее эффективные технологии требуют около 775 кВтч/т [9].

Производство алюминия материалоемко, влияет на окружающую среду и тесно связано с производством электроэнергии [10], как в области исходного сырья [11, 12], так преимущественно и в области потребления электроэнергии. В [13] отмечается, что алюминиевая промышленность составляет более 3,5 % от общемирового потребления электроэнергии, а в Китае – до 4,43 % [14]. Доля затрат на электроэнергию в себестоимости алюминия доходит до 35 % [15].

Для снижения негативных факторов алюминиевого производства ведутся исследования по совершенствованию технологического процесса, нацеленные на повышение доли извлечения алюминия [16, 17] или снижения объемов отходов [18–20], и подходов к управлению производством, нацеленных, как правило, на снижение энергозатрат [21–24]. Предприятиям алюминиевой промышленности России и стран Центральной Азии также необходимо повышать свою техническую оснащенность и внедрять передовые технологии управления [25].

В данном исследовании в качестве объекта рассматриваются технологические комплексы предприятий алюминиевой промышленности (производство глинозема в Павлодарской области Республики Казахстан), а предметом исследования выступает система управления, решающая задачу оптимального управления энергопотреблением. Целью исследования является разработка моделей, способных адекватно описывать объект исследования и формировать для него оптимальное управление в рамках поставленной задачи.

#### Материалы и методы

В системах управления технологических процессов производства алюминия использование подходов линейной теории автоматического управления обладает низкой эффективностью, поскольку слабо учитывает взаимное влияние технологических контуров и зачастую требует ручной настройки. Например, в [26, 27] рассматривается задача автоматической стабилизации уровня красного шлама в баках моечного поезда, и показано, что система линейного управления значительно уступает в точности системе с оптимальным управлением на базе уравнения Эйлера–Лагранжа.

Создание сложных систем управления требует построения математических моделей. Для моделирования технологических процессов производства алюминия разработано множество подходов, значительная часть которых опирается на феноменологическое описание протекающих физических процессов.

Например, в [28] для технологического процесса кристаллизации гидрата алюмината натрия предложена модель трехфазной системы (жидкость и две твердые фазы) для реакторов с вытяжной трубой перемешивания, основанная на трехмерной эйлеровой модели нескольких жидкостей совместно с моделью турбулентности ренормализационной группы.

В [29, 30] предложена модель осаждения гиббсита, где кинетика осаждения в каждом резервуаре непрерывного осаждения моделируется с использованием динамического уравнения баланса количества осадков, включающего кристаллообразование, рост кристаллов и кинетику агломерации. Похожий подход использован в [31], где предложена математическая модель, описывающая динамику периодического ослабления затравочного осаждения раствора алюмината натрия при производстве оксида алюминия, использующая метод популяционного баланса для определения распределения частиц по размерам осадков гидроксида алюминия. Метод популяционного баланса используется также в [32] для модели процесса измельчения и классификации диаспоровых бокситов.

В [33] для выщелачивания оксида алюминия в процессе разложения глинозема предложена модель, построенная на основе механистического анализа процесса двухпоточного расщепления и кинетики расщепления диаспоры. Неизвестные параметры модели оцениваются с использованием алгоритма перехода состояний и в дополнение используется модель компенсации ошибок, построенная на основе машины экстремального обучения ядра, а также модель прогнозирования скорости выщелачивания глинозема. Альтернативный метод для определения неизвестных параметров моделей предложен в [34], где используются робастные процедуры согласования данных, основанные на М-оценках, которые являются обобщением оценки максимального правдоподобия.

Для моделирования промышленного испарителя с падающей пленкой при производстве глинозема в [35] предложена математическая модель, объединяющая модель с сосредоточенными параметрами, определяющую концентрации веществ на выходе испарителя, и модель с распределенными параметрами, определяющую время выпаривания, толщину пленки, жидкостную нагрузку сырья и величину теплопередачи в зависимости от продольного расположения вниз по трубке относительно входа.

Модель энергопотребления при выпаривании предложена в [36], где использован метод иерархического согласования данных, учитывающий распределение технологических процессов во времени и пространстве. Для получения фактических данных о протекании технологического процесса используется стратегия сверки на множественных интервалах временной задержки, основанная на балансе материальных потоков и балансе тепловой энергии. А в [37] предложено использовать метод динамического согласования данных, который построен на нейронной сети Элмана, где в качестве целевой функции использована оценка коррентропии.

В [38] приведена модель энергопотребления электротехнических комплексов производства глинозема с непрерывным инерционным нелинейным замкнутым производством, построенная на основе балансовых уравнений и методов искусственного интеллекта.

Описанные модели чаще всего используются для планирования и оценки протекания технологических процессов, и ввиду их высокой сложности в целях оптимизации они применяются нечасто. Напрямую оптимизация с использованием математической модели технологического процесса применялась лишь в работах [26, 27, 39, 40]. В [39] для процесса выпаривания глинозема предложена математическая модель с кратными временными задержками. В качестве целевой функции задано определенное качество раствора алюмината натрия при наименьшем потреблении энергии и с фиксированными ограничениями состояния системы, а для реализации оптимального управления разработан численный алгоритм. А в [40] рассматривается технологический процесс смешивания глинозема, описываемый ввиду вариативности параметров сырья математической моделью с неопределенностями. Предложена двухуровневая система, где на первом уровне осуществляется оптимальная оценка модели смешивания, а на втором решается задача стохастической оптимизации, где неопределенности описываются как конечные ограничения.

Для преодоления сложности и неопределенности феноменологических моделей технологического процесса в задачах оптимизации технологических процессов алюминиевой промышленности высокую эффективность показали интеллектуальные и адаптивные системы. Так, для процесса приготовления сырой суспензии в [41] предложена двухэтапная интеллектуальная система оптимизации. На первом этапе строится динамическая модель технологического процесса с нейронными сетями для прогнозирования качества сырьевого шлама и предлагается многокритериальная иерархическая экспертная стратегия для определения оптимальной заданной точки дозирования. На втором этапе строится оптимальная модель планирования с неопределенностью, обеспечивающая оптимальную комбинацию выбранных емкостей.

Схожий подход использован в [42], где для оптимального управления процессом смешивания применяется механистическая прогнозирующая модель с интеллектуальным компенсатором на основе нейронных сетей. Оптимальное задание для дозирования сырья определяется путем иерархического вывода по отклонению между результатами прогнозирования и целевыми показателями качества.

Нелинейное прогнозирующее управление предложено также в [43]. В качестве объекта рассмотрен промышленный четырехступенчатый испаритель. Для ликвидации статической ошибки использован метод адаптации параметров.

В [44] для процесса многоступенчатого выпаривания предложена адаптивная система оптимального управления на базе глубокого обучения с подкреплением. На первом этапе задача оптимального управления сформулирована как марковский процесс принятия решений с ограничениями. Далее, принимая совокупную ошибку отслеживания плотности жидкости на выходе в качестве ограничения, на базе уравнения Лагранжа разработан алгоритм оптимизации, где корректирующее воздействие формируется на базе случайных векторных сетей функциональных связей.

Для нелинейных каскадных технологических процессов, таких как обогащение гематита, в [45] предложено интеллектуальное управление с переключением, которое включает в себя блок предварительной настройки внутреннего контура с помощью статической модели системы, компенсатор заданного значения на основе нечетких рассуждений, средство поддержания заданного значения и механизм переключения, использующий рассуждения на основе правил.

Еще одним вариантом решения задачи управления для производства алюминия является усовершенствованное управление технологическими процессами, основанное на алгоритмах многомерного прогнозирующего управления [46]. А в [47] предложено использовать прогнозирующее управление на основе рекуррентной нейронной сети с применением для обучения алгоритма ЛевенбергаМарквардта с автоматическим дифференцированием параллельно с контурами ПИ-регулирования. Для испарителя с принудительной циркуляцией в [48] предложено интеллектуальное развязывающее ПИД-регулирование, для которого используется развязывающий компенсатор и нейронный сетевой компенсатор с прямой связью, а параметры определяются обобщенным законом прогнозирующего управления.

В [49–51] предложено использовать нелинейные адаптивные модели для непрерывных производств в алюминиевой промышленности, методы искусственного интеллекта и ситуационное управление при поиске оптимальных значений его технологических параметров на основе реальных цен на энергоресурсы и сырье.

В данном исследовании в качестве объекта рассматриваются технологические комплексы предприятий алюминиевой промышленности на примере гидрохимического производства глинозема мощностью 200 МВт в Павлодарской области Республики Казахстан. Для данных производств характерны: нелинейность, многосвязность, превышение объемов циркулирующих материальных потоков над объемами прямых материальных потоков, отсутствие для отдельных технологических переделов пропорциональной зависимости между входом и выходом, неопределенность параметров, связанная с различающимся химическим составом сырья.

Предметом исследования выступает система управления, решающая задачу оптимального управления энергопотреблением. Важным аспектом является необходимость решения данной задачи в условиях перехода объекта управления на различные концентрационные режимы работы.

С учетом проведенного анализа, в качестве основного подхода к построению математической модели предлагается разделение технологического процесса на отдельные переделы и составление для них модели баланса материальных потоков. Для определения неизвестных параметров модели используется теория нечетких множеств [52, 53] на основании экспертных оценок.

Для компенсации ошибок модели предлагается вводить идентификационные параметры, отыскиваемые методом градиентного спуска. Идентификационным критерием выступает квадратичное рассогласование значения параметров, полученных экспериментально и с помощью моделирования, отнесенное к дисперсии месячных значений величин.

Для применения модели в условиях изменения технологических режимов модель баланса материальных потоков предлагается дополнить дифференциальными уравнениями, учитывающими изменения параметров во времени, вызванные наиболее значимыми инерционными элементами технологического процесса и обобщенными буферными емкостями, имеющими наиболее высокую удерживающую способность.

Полученную модель предлагается использовать для оптимизации энергопотребления. В качестве критериев оптимизации предлагается одновременная минимизация электропотребления и расхода пара при ограничениях на цены, объемы сырья и энергии и без увеличения себестоимости готовой продукции и производительности. Для поиска оптимального решения предлагается использовать метод генетического алгоритма [53].

#### Теоретическая база

#### Модель баланса материальных потоков

Электропотребление в рассматриваемых технологических комплексах предприятий алюминиевой промышленности расходуется в основном на перемещение и физико-химическое преобразование потоков вещества, проходящих по технологическим участкам, вследствие чего объем электропотребления определяется объемами перерабатываемых потоков, а сами объемы определяются концентрационными технологическими режимами. Для описания баланса материальных потоков составлена структурная схема гидрохимического производства по методу Байера, показанная на рис. 1, содержащая семь блоков, описывающих технологические переделы, взаимосвязанные через материальные потоки, а также четыре контура управления, с помощью которых поддерживается концентрационный технологический режим.

Технологические процессы в переделах I–VII описываются нелинейными алгебраическими уравнениями, где номера материальных потоков обозначены индексом *i*, а номера переделов – индексом *j*:

$$\sum_{i} L_{ij} A_{i} G_{i} F = 0; \quad \sum_{i} H_{ij} F_{i} G_{i} = 0; \quad \sum_{i} K_{ij} B_{i} G_{i} F = 0;$$
$$\sum_{i} I_{ij} F_{i} = 0; \quad \sum_{i} I_{ij} F_{i} D_{i} = 0; \quad M_{i} = 1,645 \frac{B_{i}}{A_{i}}, \quad (1)$$

где  $F_i$  – объемный расход раствора;  $D_i$  – плотность раствора;  $H_{ij}$  – весовое соотношение жидкого к твердому;  $M_i$  – каустический модуль раствора;  $A_i$  и  $B_i$  – концентрация жидкой фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>O<sub>k</sub> соответственно;  $G_i$  – концентрация твердой фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $I_{ij}$ ,  $K_{ij}$ ,  $L_{ij}$ ,  $H_{ij}$  – нелинейные функции *i*-го потока, имеющие положительное значение, если поток входящий, отрицательное, если исходящий, и равные нолю, если данный поток не проходит через *j*-й передел.



**Рис. 1.** Структурная схема модели баланса материальных потоков **Fig. 1.** Block-diagram of the mass balance model

Дополнительно технологические процессы в переделе V описываются нелинейным дифференциальным уравнением:

$$\frac{dA_9}{dl} = -R_d K_d \frac{A_9 - A_E}{A_E^2} (0,96 + 0,29S_K) \times (3A_9 - A_E - 2\left(\frac{G_8}{1,529 - 0,629G_8} + A_8\right)), \quad (2)$$

где  $R_d$  – идентификационный коэффициент;  $S_K$  – площадь катализатора;  $A_E$  – равновесная концентрация  $Al_2O_3$ ; l – длительность декомпозиции;  $K_d$  – скорость разложения, зависящая от концентрации щелочи  $B_8$ , температуры  $T_D$  и площади поверхности катализатора  $S_K$ , при этом получить однозначную аналитическую зависимость для  $K_d$  не представляется возможным.

В качестве метода решения систем нелинейных уравнений (1) выбран метод простой итерации, а для численного метода решения дифференциального уравнения (2) выбран метод Эйлера, при этом доказана теорема о разрешимости задачи Коши и определена величина глобальной погрешности, которая в промежутке интегрирования в 100 часов при шаге интегрирования h=0,05 часа не превышала 3 %. По числу контуров управления КУ1–КУ4 в полученной модели (1) и (2) в качестве входных параметров выступает вектор  $\mathbf{X}=[B_2, M_3, B_5, XZ]$ , где XZ – затравочное отношение, определяемое как отношение объема материального потока катализатора  $F_7$  к прямому потоку  $F_5$ . Контролируемыми внешними воздействиями выступают параметры сырья и температура процессов. Выходными параметрами являются энергопотребление и вектор технологических параметров производства  $\mathbf{Y}=[M_2, B_3, A_4, B_4, M_5, B_6, M_6, G_8, G_9, B_{11}, B_{15}, M_{15}].$ Энергопотребление включает в себя электропо-

Энергопотребление включает в себя электропотребление, вычисляемое как:

$$W = K_{3} \sum_{i} W_{i3} F_{i}, \qquad (3)$$

где  $K_3$  – поправочный коэффициент;  $W_{i3}$  – затраты электроэнергии на *i*-ый материальный поток, определяющиеся мощностями приводов, насосов, мешалок и т. п., а также расход пара:

$$Q_{\rm m} = K_{\rm \scriptscriptstyle Bbm} F_{\rm 12},\tag{4}$$

где  $K_{\text{вып}}$  – коэффициент расхода пара на 1 м<sup>3</sup> упаренной воды. Для использования (2) в условиях неопределенности  $K_d$  применена теория нечетких множеств. Функции принадлежности для каждого из входных параметров  $\mu_A(T_d)$ ,  $\mu_B(B_8)$  и  $\mu_C(S_K)$ , а также нечеткого множества выходных параметров  $\mu_D(K_d)$   $\mu_E(K_d)$  выбраны треугольными и определены количественно на основании экспертных оценок. База правил представляет собой совокупность: 1) если  $A(T_d)$ , то  $D(K_d)$ ; 2) если  $B(B_8)$ , то  $E(K_d)$ ; если  $C(S_K)$ , то  $F(K_d)$ . Нечеткая импликация логического заключения  $\mu_{\Sigma}(K_d)$  выполнена по методу Мамдани. Дефаззификации выполнена методом центра тяжести:

$$K_{d} = \frac{\int K_{d} \mu_{\Sigma}(K_{d}) dK_{d}}{\int \mu_{\Sigma}(K_{d}) dK_{d}}.$$
(5)

Значения концентрации  $B_6$  и каустических модулей растворов  $M_2$  и  $M_5$  нуждаются в идентификации для компенсации возможных несоответствий выходных параметров реальным значениям. Определение идентификационных параметров производилось с помощью алгоритма автоматической идентификации методом градиентного спуска с использованием следующего критерия:

$$J = \frac{(B_{6e} - B_6)^2}{D[B_6]} + \frac{(M_{5e} - M_5)^2}{D[M_5]} + 5\frac{(M_{2e} - M_2)^2}{D[M_2]} \to \min, (6)$$

где индексом *е* обозначены значения параметров, полученные экспериментально на производстве, а  $D[B_6]$ ,  $D[M_2]$ ,  $D[M_5]$  – дисперсии месячных значений величин. В результате применения (6) расхождение рассчитанных по модели значений с экспериментальными значениями, наблюдаемыми в течение года, не превышало 2 %.

#### Модель изменения технологических режимов

Электропотребление технологических комплексов предприятий алюминиевой промышленности может резко увеличиться либо уменьшиться в результате перехода на другие технологические режимы ввиду изменения объемов потоков вещества. Для описания такого изменения электропотребления составлена структурная схема на рис. 2.



Рис. 2. Структурная схема модели изменения технологических режимов

Fig. 2. Block diagram of the model of changing process conditions

По сравнению со схемой на рис. 1 технологический передел V раскрыт в виде последовательности блоков, имитирующих работу аппаратовдекомпозеров, а также добавлен технологический передел VIII, имитирующий буферную емкость оборотного раствора, которая имеет наибольшую удерживающую способность, в связи с чем она выбрана в качестве обобщенной буферной емкости.

Модель каждого *n*-ого аппарата-декомпозера технологического передела V описана системой дифференциальных уравнений:

$$F_{n-1} = F_n + 0.53 V_{Dn} V_n \left( 1 - \frac{G_n}{2.43} \right);$$

$$V_{Dn} \frac{d}{dt} G_n = F_{n-1} G_{n-1} - F_n G_n + 1.53 V_{Dn} V_n \left( 1 - \frac{G_n}{2.43} \right);$$

$$V_{Dn} \frac{d}{dt} A_n \left( 1 - \frac{G_n}{2.43} \right) =$$

$$= F_{n-1} A_{n-1} \left( 1 - \frac{G_{n-1}}{2.43} \right) - \left( F_n A_n + V_{Dn} V_n \right) \left( 1 - \frac{G_n}{2.43} \right);$$

$$V_{Dn} \frac{d}{dt} B_n \left( 1 - \frac{G_{n-1}}{2.43} \right) =$$

$$= F_{n-1} B_{n-1} \left( 1 - \frac{G_{n-1}}{2.43} \right) - F_n B_n \left( 1 - \frac{G_n}{2.43} \right);$$

$$V_n = -R_{dn} K_{dn} \frac{(A_n - A_{En})^2}{A_{En}^2},$$
(7)

где  $F_n$  – расход гидратной пульпы на выходе *n*-го аппарата;  $A_n$  и  $B_n$  – концентрации жидкой фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>O<sub>k</sub> соответственно;  $G_n$  – концентрации твердой фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $V_{Dn}$  – объем каждого *n*-ого аппарата;  $V_n$  – скорость разложения раствора в аппарате;  $A_{En}=f(B_{n-1}, T_{Dn})$  – равновесная концентрация Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $K_{dn}=f(B_{n-1}, T_{Dn},S_{Kn})$  – коэффициент, определяющий скорость разложения при текущей концентрации щелочи  $B_n$ , температуре  $T_{Dn}$  и площади поверхности катализатора  $S_{Kn}$  каждого *n*-ого аппарата. Величина  $K_{dn}$  рассчитывается согласно (5). Значение идентификационного коэффициента  $R_{dn}$  каждого *n*-ого аппарата определяется методом градиентного спуска по аналогии с приведенным выше описанием.

Буферная емкость оборотного раствора VIII описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{dV_D}{dt} = F_{11} - F_2,$$
 (8)

где *V*<sub>D</sub> – объем раствора в обобщенной емкости.

Уравнение (8) используется совместно с системой уравнений (1), а система уравнений (7) замещает (2). Энергопотребление вычисляется по (3) и (4). Векторы входных и выходных параметров те же, что и в исходной модели баланса материальных потоков.

#### Оптимальное управление энергопотреблением

Контуры управления КУ1–КУ4 рассматриваемого технологического комплекса предприятий алюминиевой промышленности воздействуют на концентрационный технологический режим и опосредованно через него влияют на энергопотребление. Следовательно, поиск энергоэффективного режима работы должен выполняться по всем параметрам, входящим в вектор  $\mathbf{X}=[B_2, M_3, B_5, XZ]$ .

Для обеспечения наилучшего с точки зрения энергопотребления технологического режима поставлена оптимизационная задача. В качестве критериев оптимизации выбраны следующие: 1) минимизация электропотребления; 2) минимизация расхода пара; 3) ограничения на цены, объемы сырья и энергии и без увеличения себестоимости готовой продукции и производительности.

Для сведения многокритериальной оптимизационной задачи к однокритериальной выбранные критерии объединены в обобщенном критерии, в качестве которого использована себестоимость 1 т готовой продукции, в которой учитывается и потребление электроэнергии, и расход пара и сырья:

$$S = \mathbb{C}[K_1 W(\mathbf{X}), K_2 Q_n(\mathbf{X}), K_3 F_1(\mathbf{X}), K_4 F_{13}(\mathbf{X})]^T \frac{1}{F_{10}} \to \min, (9)$$

где С – вектор цен, включающий цену на электроэнергию, пар и сырье соответственно,  $K_1$ – $K_4$  – коэффициенты, определяющие долю неучтенных затрат.

В качестве метода решения оптимизационной задачи использован метод генетического алгоритма. Кодирование элементов популяции выполнялось в двоичном коде для всей области допустимых значений по четырем управляемым параметрам  $B_2$ ,  $M_3$ ,  $B_5$  и XZ, а создание четырех начальных популяций хромосом – с помощью случайного выбора из всей области решений рассматриваемой задачи.

Мерой качества каждой хромосомы  $ch_i$  в пространстве поиска задана функция приспособленности  $G(ch_i)$ , основанная на критерии (9) при условии обеспечения существенной разницы в значениях для каждой особи популяции:

$$G(ch_i) = MAX(S) - S(ch_i) \rightarrow \max$$
,

где *MAX*(*S*) – максимально возможная себестоимость готовой продукции при решении данной задачи.

#### Результаты исследования

С использованием описанной модели баланса материальных потоков для рассматриваемого технологического комплекса предприятий алюминиевой промышленности получены статические характеристики электропотребления W в расчете на 1 т готовой продукции, показанные на рис. 3.

W. %

19,54

17,1

На базе модели изменения технологических режимов получены переходные процессы, возникающие при изменении вектора **X**. Для иллюстрации на рис. 4 показаны переходные процессы W и  $V_D$  при ступенчатом изменении входных параметров относительно их среднего допустимого значения.

Анализируя результаты моделирования, можно сделать вывод, что реакция изменения энергопотребления W на изменение входных параметров  $M_3$ и  $B_5$  в целом соответствует статической характеристике, показанной на рис. 3.

M3, %

7,8

6,4











Например, снижение  $M_3$  на 6,4 % приводит к снижению W на величину до 15 %, а увеличение  $B_5$ на 4 % приводит к кратковременному снижению Wна величину до 9 % длительностью до 3 суток. Однако достигнутая таким образом экономия энергопотребления может спровоцировать аварийную ситуацию. Так, при таком же увеличении  $M_3$  как на рис. 4-1 изменение  $V_D$  достигает 202,8 %, а при снижении  $B_5$  на 8 % увеличение  $V_D$  достигает 1374 % (рис. 4-3), что свидетельствует о возникновении аварийного перелива.

Следует уточнить, что в реальном производстве вектор входных параметров не может быть изменен ступенчато, однако даже при плавном изменении **X** возможна несоразмерно высокая реакция со стороны технологического процесса, приводящая к аварийной ситуации. Поэтому управление вручную для технологического комплекса предприятий алюминиевой промышленности следует свести к минимуму, а для автоматического управления целесообразно применять предложенный алгоритм оптимизации.

Анализ результатов решения оптимизационной задачи показал, что по сравнению с режимом, когда входные параметры поддерживаются на уровне их среднего допустимого значения, при технологических параметрах, полученных в ходе оптимизации, затраты электроэнергии снизились на 7 %, а пара – на 11 %.

Обсуждение и заключение

В результате исследования разработаны модель баланса материальных потоков и модель изменения технологических режимов, определяющие энергопотребление технологических комплексов предприятия алюминиевой промышленности с непрерывным инерционным нелинейным замкнутым производством.

На базе полученных моделей определены динамические характеристики энергопотребления, а также параметры протекания технологических процессов в зависимости от входных параметров. При ручном изменении входных параметров полученная модель позволяет прогнозировать несоразмерно высокую реакцию со стороны технологического процесса, свидетельствующую о возникновении аварийной ситуации. Следовательно, рекомендуется все управляющие воздействия на режимы производства ввиду их слабой предсказуемости первоначально проверять с помощью предложенных моделей.

Также в результате исследования решена оптимизационная задача управления энергопотреблением непрерывного производства с учетом технологических параметров и стоимостных факторов, обеспечивающая снижение затрат электроэнергии на 7 % и пара на 11 %. При доле электроэнергии в себестоимости продукции порядка 30 % достигнутая оптимизация энергопотребления снизит себестоимость продукции на величину около 2 %.

#### СПИСОКЛИТЕРАТУРЫ

- Sverdrup H.U., Ragnarsdottir K.V., Koca D. Aluminium for the future: Modelling the global production, market supply, demand, price and longterm development of the global reserves // Resources, Conservation and Recycling. – 2015. – Vol. 103. – P. 139–154. DOI: 10.1016/j.resconrec.2015.06.008.
- Aluminum material flow analysis for production, consumption, and trade in China from 2008 to 2017 / Qiangfeng Li, Tao Dai, Tianming Gao, Weiqiong Zhong, Bojie Wen, Tianjiao Li, Yanjing Zhou // Journal of Cleaner Production. – 2021. – Vol. 296. – P. 126444. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126444.
- Farjana Sh.H., Mahmud M.A.P., Huda N. Life cycle assessment in mining industries // Life Cycle Assessment for Sustainable Mining. – Elsevier, 2020. – P. 15–59. DOI: 10.1016/B978-0-323-85451-1.00002-0.
- Chen J. (N), Peng D. Management and disposal of alumina production wastes // Managing Mining and Minerals Processing Wastes: Concepts, Design, and Applications. – Elsevier, 2023. – P. 133–163. DOI: 10.1016/B978-0-323-91283-9.00007-9.
- Circular economy and life cycle assessment of alumina production: simulation-based comparison of Pedersen and Bayer processes / Y. Ma, A. Preveniou, A. Kladis, J.B. Pettersen // Journal of Cleaner Production. – 2022. – Vol. 366. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132807.
- 6. Springer C. Assessing energy intensity and retrofit opportunities for the aluminum industry: lessons from Vietnam // Resources, Conservation and Recycling. 2018. Vol. 131. P. 235–246. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.12.020.
- Life-cycle analysis of energy consumption and GHG emissions of aluminium production in China / Tianduo Peng, Xunmin Ou, Xiaoyu Yan, Gehua Wang // Energy Procedia. – 2019. – Vol. 158. – P. 3937–3943. DOI: 10.1016/j.egypro.2019.01.849.
- Scenario analysis on carbon peaking pathways for China's aluminum casting industry / Liu Weipeng, Chunhui Zhao, Yusuke Kishita, Anping Wan, Tao Peng, Yasushi Umeda // Journal of Cleaner Production. – 2023. – Vol. 422. – P. 138571. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.138571.
- Dutta M., Mukherjee S. An outlook into energy consumption in large scale industries in India: the cases of steel, aluminium and cement // Energy Policy. – 2010. – Vol. 38. – Iss. 11. – P. 7286–7298. DOI: 10.1016/j.enpol.2010.07.056.
- 10. Farjana Sh.H., Huda N., Mahmud M.A.P. Impacts of aluminum production: a cradle to gate investigation using life-cycle assessment // Science of The Total Environment. 2019. Vol. 663. P. 958–970. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.400.
- A review of the alumina production from coal fly ash, with a focus in Russia / D. Valeev, P. Bobylev, N. Osokin, I. Zolotova, I. Rodionov, C. Salazar-Concha, K. Verichev // Journal of Cleaner Production. – 2022. – Vol. 363. – P. 132360. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132360.
- Improving the A/S ratio of pretreated coal fly ash by a two-stage roasting for Bayer alumina production / Da Li, Kaixi Jiang, Xunxiong Jiang, Feng Zhao, Shengdong Wang, Linyong Feng, Denggao Zhang // Fuel. – 2022. – Vol. 310. – Part C. – P. 122478. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122478.

- Luthin A., Backes J.G., Traverso M. A framework to identify environmental-economic trade-offs by combining life cycle assessment and life cycle costing – a case study of aluminium production // Journal of Cleaner Production. – 2021. – Vol. 321. – P. 128902. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.128902.
- Resources saving and emissions reduction of the aluminum industry in China / Qiang Yue, Heming Wang, Chengkang Gao, Tao Du, Liying Liu, Zhongwu Lu // Resources, Conservation and Recycling. – 2015. – Vol. 104. – P. 68–75. DOI: 10.1016/j.resconrec.2015.09.006.
- Хиревич Э.Ю., Руйга И.Р. Особенности инновационного развития алюминиевой отрасли Российской Федерации // Концепт. – 2015. – № 8. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-innovatsionnogo-razvitiya-alyuminievoy-otraslirossiyskoy-federatsii (дата обращения: 19.11.2023).
- 16. Multi-material circulation optimization of the calcification-carbonation process based on material balance and phase transformation for cleaner production of alumina / Yanxiu Wang, Ting Zhang, Guozhi Lyu, Linan Ma, Weiguang Zhang // Journal of Cleaner Production. 2021. Vol. 290. P. 125828. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.125828.
- Overview of process control of novel calcification-carbonation process for bauxite residue treatment / Yanxiu Wang, Ting Zhang, Guozhi Lv, Yan Liu, Weiguang Zhang, Qiuyue Zhao //Hydrometallurgy. – 2021. – Vol. 199. – P. 105536. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105536.
- Peibei Zhang, Xueyuan Zhu, Qiang Jin. Exergoeconomic and exergoenvironmental analyses of a promising alumina extraction process from secondary aluminum dross in China // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 11. – Iss. 3. – P. 109658. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109658.
- Physical simulation of recovering cast iron from bayer red mud / Shihong Liu, Aoping He, Ni Wu, and Jianmin Zeng // Procedia Manufacturing. – 2018. – Vol. 37. – P. 443–449. – DOI: 10.1016/j.promfg.2019.12.072.
- 20. Toward sustainable green alumina production: a critical review on process discharge reduction from Gibbsitic bauxite and largescale applications of red mud / Zhou Guo, Yi Wang, Tian Qi, Qiu Zhou, Gui Liu, Zhi Peng, Xiao Li // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 11. – № 2. – P. 109433. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109433.
- An assessment of environmental impacts and economic benefits of multiple aluminum production methods / Sulong Zhu, Chengkang Gao, Kaihui Song, Mingming Chen, Fan Wu, Xiaojun Li // Journal of Cleaner Production. – 2022. – Vol. 370. – P. 133523. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133523.
- 22. Energy consumption and GHG emission for regional aluminum industry: a case study of Henan Province, China / Sainan Liu, Shanshan Wang, Ke Wang, Hui Yue, Lei Liu, Shuxian Yang, Pengju Zhang, Ruiqin Zhang // Energy Procedia. – 2017. – Vol. 105. – P. 3391–3396. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.777.
- Resilience optimization of multi-modal energy supply systems: case study in German metal industry / L. Hoettecke, S. Thiem, J. Schäfer, S. Niessen // Computers & Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 162. – P. 107824. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2022.107824.
- 24. Techno-economic and environmental characterization of industrial technologies for transparent bottom-up energy modeling / D. Lerede, C. Bustreo, F. Gracceva, M. Saccone, L. Savoldi // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2021. – Vol. 140. – P. 110742. DOI: 10.1016/j.rser.2021.110742.
- 25. Корнеев С.И. Алюминиевая промышленность Китая и перспективы мировой алюминиевой индустрии // Цветные металлы. 2021. № 4. С. 5–11. DOI: 10.17580/tsm.2021.04.01.
- 26. Sidrak Y.L. Control of counter-current washing operation in alumina production; classical and optimal solutions // Control Engineering Practice. 1996. Vol. 4. Iss. 1. P. 73–79. DOI: 10.1016/0967-0661(95)00208-5.
- Sidrak Y.L. Control of the thickener operation in alumina production // Control Engineering Practice. 1997. Vol. 5. Iss. 10. – P. 1417–1426. DOI: 10.1016/S0967-0661(97)00138-X.
- Suspension quality and power consumption of the complex multiphase flow field in a draft-tube stirred reactor / Licheng Wang, Yanxing Tian, Yu Qi, Yiwei Gao, Mengya Wang // Particuology. – 2021. – Vol. 56. – P. 91–102. DOI: 10.1016/j.partic.2020.10.008.
- 29. Bekker A.V., Li T.S., Livk I. Dynamic response of a plant-scale gibbsite precipitation circuit // Hydrometallurgy. 2017. Vol. 170. P. 24–33. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.06.002.
- 30. Bekker A.V., Li T.S., Livk I. Understanding oscillatory behaviour of gibbsite precipitation circuits // Chemical Engineering Research and Design. 2015. Vol. 101. P. 113–124. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.07.006.
- Mingchun Li, Yusheng Wu Dynamic simulation of periodic attenuation in seeded precipitation of sodium aluminate solution // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 113–114. – P. 91–97. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.12.004.
- Hybrid modeling of an industrial grinding-classification process / Xiaoli Wang, Yalin Wang, Chunhua Yang, Degang Xu, Weihua Gui // Powder Technology. – 2015. – Vol. 279. – P. 75–85. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.03.031.
- 33. A new prediction model based on the leaching rate kinetics in the alumina digestion process / Yongfang Xie, Simi Wei, Xiaoli Wang, Sen Xie, Chunhua Yang// Hydrometallurgy. 2016. Vol. 164. P. 7–14. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.05.005.
- Llanos C.E., Sánchez M.C. An efficient methodology to select high-performance M-estimators for robust data reconciliation // Computers & Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 176. – P. 108297. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2023.108297.
- Modeling and simulation of an industrial falling film evaporator for alumina production / Xiaoli Wang, Pan Xiong, Kaixuan Sun, Yongfang Xie, Chunhua Yang // Chemical Engineering Research and Design. – 2020. – Vol. 154. – P. 303–315. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.10.038.
- 36. A hierarchical data reconciliation based on multiple time-delay interval estimation for industrial processes / Xie Sen, Wang Huaizhi, Peng Jianchun, Liu Xiaoli, Yuan Xiaofeng // ISA Transactions. – 2020. – Vol. 105. – P. 198–209. DOI: 10.1016/j.isatra.2020.06.001.
- 37. Guiting Hu, Luping Xu, Zhengjiang Zhang Correntropy based Elman neural network for dynamic data reconciliation with gross errors // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2022. Vol. 140. P. 104568. DOI: 10.1016/j.jtice.2022.104568.

- 38. Зайцева Н.М., Манусов В.З. Создание интеллектуальной среды управления мощным узлом нагрузки на примере Павлодарской области // Вестник Инновационного Евразийского университета. – 2023. – № 2 (90). – С. 122–131. DOI: 10.37788/2023-2/122-131.
- 39. Optimal control of an industrial-scale evaporation process: sodium aluminate solution / Q.Q. Chai, C.H. Yang, K.L. Teo, W.H. Gui // Control Engineering Practice. 2012. Vol. 20. № 6. P. 618–628. DOI: 10.1016/j.conengprac.2012.03.001.
- 40. Stochastic optimization for real-time operation of alumina blending process / Lingshuang Kong, Yanyan Yin, Chunhua Yang, Weihua Gui, K.L. Teo // Journal of Process Control. 2020. Vol. 96. P. 49–56. DOI: 10.1016/j.jprocont.2020.10.005.
- 41. A two-stage intelligent optimization system for the raw slurry preparing process of alumina sintering production / Chunhua Yang, Weihua Gui, Lingshuang Kong, Yalin Wang // Engineering Applications of Artificial Intelligence. 2009. Vol. 22. Iss. 4–5. P. 786–795. DOI: 10.1016/j.engappai.2008.11.003.
- Modeling and optimal-setting control of blending process in a metallurgical industry / Chunhua Yang, Weihua Gui, Lingshuang Kong, Yalin Wang // Computers & Chemical Engineering. 2009. Vol. 33. № 7. P. 1289–1297. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2009.01.005.
- 43. Rangaiah G.P., Saha P., Tadé M.O. Nonlinear model predictive control of an industrial four-stage evaporator system via simulation // Chemical Engineering Journal. 2002. Vol. 87. № 3. P. 285–299. DOI: 10.1016/S1385-8947(01)00240-6.
- 44. Data-driven constrained reinforcement learning for optimal control of a multistage evaporation process / Yao Yao, Jinliang Ding, Chunhui Zhao, Yonggang Wang, Tianyou Chai // Control Engineering Practice. – 2022. – Vol. 129. – P. 105345. DOI: 10.1016/j.conengprac.2022.105345
- 45. Tianyou Chai, Haibo Li, Hong Wang. An intelligent switching control for the intervals of concentration and flow-rate of underflow slurry in a mixed separation thickener // IFAC Proceedings Volumes. – 2014. – Vol. 47. – Iss. 3. – P. 338–345. DOI: 10.3182/20140824-6-ZA-1003.02114.
- 46. Захаркин М.А., Кнеллер Д.В. Применение методов и средств усовершенствованного управления технологическими процессами (APC) // Датчики и системы. 2010. № 10. С. 57–71.
- Identification and predictive control of a multistage evaporator / J.C. Atuonwu, Y. Cao, G.P. Rangaiah, M.O. Tadé // Control Engineering Practice. – 2010. – Vol. 18. – Iss. 12. – P. 1418–1428. DOI: 10.1016/j.conengprac.2010.08.002.
- 48. Intelligent decoupling PID control for the forced-circulation evaporation system / Yonggang Wang, Xinfu Pang, Zailin Piao, Jingjing Fang, Jun Fu, Tianyou Chai // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2015. Vol. 23. № 12. P. 2075–2086. DOI: 10.1016/j.cjche.2015.09.008.
- Zaytseva N.M. Increase of energy efficiency of alumina production on the basis of process modeling // Proceedings of 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems. – Tomsk, 1–4 December 2015. – Tomsk: IEEE, 2015. – P. 1–4.
- Zaytseva N.M. Solution of the problem of searching for an energy-efficient functioning mode of a continuous production using simulation and artificial intelligence methods // Proceedings of 2016 International Conference APEIE. – Novosibirsk, 3–6 October 2016. – Novosibirsk: IEEE, 2016. – Vol. 2. – P. 250–254.
- 51. Зайцева Н.М. Оперативное управление энергоемким нелинейным инерционным производством // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2012. № 1–2. С. 161–167.
- 52. Zadeh L. Fuzzy Sets // Information and Control. 1965. № 8. P. 338–353.
- 53. Piegat A. Fuzzy Modelling and Control. Heidelbeng; New York: Phisica Verlag, 2001. 728 p.

#### Информация об авторах

**Наталья Михайловна Зайцева**, доктор технических наук, профессор, Торайгыров университета, Республика Казахстан, 140000, г. Павлодар, ул. Ломова, 64. zaitzevns@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-3779-0555

**Семыкина Ирина Юрьевна**, доктор технических наук, доцент, директор учебно-научного центра информационных технологий обучения, Севастопольский государственный университет, Россия, 299053, г. Севастополь, ул. Университетская, 33. arinasemykina@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-6874-1735

Поступила в редакцию: 11.03.2024 Поступила после рецензирования: 03.04.2024 Принята к публикации: 21.10.2024

#### REFERENCES

- 1. Sverdrup H.U., Ragnarsdottir K.V., Koca D. Aluminium for the future: Modelling the global production, market supply, demand, price and long term development of the global reserves. *Resources, Conservation and Recycling*, 2015, vol. 103, pp. 139–154. DOI: 10.1016/j.resconrec.2015.06.008.
- 2. Qiangfeng Li, Tao Dai, Tianming Gao, Weiqiong Zhong, Bojie Wen, Tianjiao Li, Yanjing Zhou. Aluminum material flow analysis for production, consumption, and trade in China from 2008 to 2017. *Journal of Cleaner Production*, 2021, vol. 296, pp. 126444. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126444.
- Farjana Sh.H., Mahmud M.A.P., Huda N. Life cycle assessment in mining industries. *Life Cycle Assessment for Sustainable Mining*. Elsevier, 2020, pp. 15–59. DOI: 10.1016/B978-0-323-85451-1.00002-0.
- 4. Chen J. (N.), Peng D. Management and disposal of alumina production wastes. *Managing Mining and Minerals Processing Wastes: Concepts, Design, and Applications*. Elsevier, 2023, pp. 133–163. DOI: 10.1016/B978-0-323-91283-9.00007-9.
- Ma Y., Preveniou A., Kladis A., Pettersen J.B. Circular economy and life cycle assessment of alumina production: simulationbased comparison of Pedersen and Bayer processes. *Journal of Cleaner Production*, 2022, vol. 366. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132807.

- Springer C. Assessing energy intensity and retrofit opportunities for the aluminum industry: lessons from Vietnam. *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, vol. 131, pp. 235–246. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.12.020.
- Tianduo Peng, Xunmin Ou, Xiaoyu Yan, Gehua Wang. Life-cycle analysis of energy consumption and GHG emissions of aluminium production in China. *Energy Procedia*, 2019, vol. 158, pp. 3937–3943. DOI: 10.1016/j.egypro.2019.01.849.
- Liu Weipeng, Chunhui Zhao, Yusuke Kishita, Anping Wan, Tao Peng, Yasushi Umeda. Scenario analysis on carbon peaking pathways for China's aluminum casting industry. *Journal of Cleaner Production*, 2023, vol. 422, pp. 138571. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.138571.
- 9. Dutta M., Mukherjee S. An outlook into energy consumption in large scale industries in India: the cases of steel, aluminium and cement. *Energy Policy*, 2010, vol. 38, Iss. 11, pp. 7286–7298. DOI: 10.1016/j.enpol.2010.07.056.
- Farjana Sh.H., Huda N., Parvez Mahmud M.A. Impacts of aluminum production: a cradle to gate investigation using life-cycle assessment. *Science of The Total Environment*, 2019, vol. 663, pp. 958–970. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.400.
- Valeev D., Bobylev P., Osokin N., Zolotova I., Rodionov I., Salazar-Concha C., Verichev K. A review of the alumina production from coal fly ash, with a focus in Russia. *Journal of Cleaner Production*, 2022, vol. 363, pp. 132360. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132360.
- Da Li, Kaixi Jiang, Xunxiong Jiang, Feng Zhao, Shengdong Wang, Linyong Feng, Denggao Zhang. Improving the A/S ratio of pretreated coal fly ash by a two-stage roasting for Bayer alumina production. *Fuel*, 2022, vol. 310, Part C, pp. 122478. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122478.
- Luthin A., Backes J.G., Traverso M. A framework to identify environmental-economic trade-offs by combining life cycle assessment and life cycle costing – a case study of aluminium production. *Journal of Cleaner Production*, 2021, vol. 321, pp. 128902. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.128902.
- 14. Qiang Yue, Heming Wang, Chengkang Gao, Tao Du, Liying Liu, Zhongwu Lu. Resources saving and emissions reduction of the aluminum industry in China. *Resources, Conservation and Recycling*, 2015, vol. 104, pp. 68–75. DOI: 10.1016/j.resconrec.2015.09.006.
- 15. Khirevich E.Yu., Ruiga I.R. Features of innovative development of the aluminum industry of the Russian Federation. *Concept*, 2015, no. 8. (In Russ.) Available at: https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-innovatsionnogo-razvitiya-alyuminievoy-otrasli-rossiyskoy-federatsii (accessed 19 November 2023).
- 16. Yanxiu Wang, Ting Zhang, Guozhi Lyu, Linan Ma, Weiguang Zhang. Multi-material circulation optimization of the calcification-carbonation process based on material balance and phase transformation for cleaner production of alumina. *Journal of Cleaner Production*, 2021, vol. 290, pp. 125828. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.125828.
- 17. Yanxiu Wang, Ting Zhang, Guozhi Lv, Yan Liu, Weiguang Zhang, Qiuyue Zhao. Overview of process control of novel calcification-carbonation process for bauxite residue treatment. *Hydrometallurgy*, 2021, vol. 199, pp. 105536. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105536.
- Peibei Zhang, Xueyuan Zhu, Qiang Jin. Exergoeconomic and exergoenvironmental analyses of a promising alumina extraction process from secondary aluminum dross in China. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, vol. 11, Iss. 3, pp. 109658. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109658.
- 19. Shihong Liu, Aoping He, Ni Wu, Jianmin Zeng. Physical simulation of recovering cast iron from bayer red mud. *Procedia Manufacturing*, 2018, vol. 37, pp. 443–449. DOI: 10.1016/j.promfg.2019.12.072.
- Zhou Guo, Yi Wang, Tian Qi, Qiu Zhou, Gui Liu, Zhi Peng, Xiao Li. Toward sustainable green alumina production: a critical review on process discharge reduction from Gibbsitic bauxite and large-scale applications of red mud. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, vol. 11, no. 2, pp. 109433. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109433.
- Sulong Zhu, Chengkang Gao, Kaihui Song, Mingming Chen, Fan Wu, Xiaojun Li. An assessment of environmental impacts and economic benefits of multiple aluminum production methods. *Journal of Cleaner Production*, 2022, vol. 370, pp. 133523. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133523.
- 22. Sainan Liu, Shanshan Wang, Ke Wang, Hui Yue, Lei Liu, Shuxian Yang, Pengju Zhang, Ruiqin Zhang. Energy consumption and GHG emission for regional aluminum industry: a case study of Henan Province, China. *Energy Procedia*, 2017, vol. 105, pp. 3391–3396. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.777.
- Hoettecke L., Thiem S., Schäfer J., Niessen S. Resilience optimization of multi-modal energy supply systems: case study in German metal industry. *Computers & Chemical Engineering*, 2022, vol. 162, pp. 107824. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2022.107824.
- Lerede D., Bustreo C., Gracceva F., Saccone M., Savoldi L. Techno-economic and environmental characterization of industrial technologies for transparent bottom-up energy modeling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, vol. 140, pp. 110742. DOI: 10.1016/j.rser.2021.110742.
- 25. Korneev S.I. China's aluminum industry and prospects for the global aluminum industry. *Tsvetnye Metally*, 2021, no. 4, pp. 5–11. (In Russ.) DOI: 10.17580/tsm.2021.04.01.
- Sidrak Y.L. Control of counter-current washing operation in alumina production; classical and optimal solutions. *Control Engineering Practice*, 1996, vol. 4, Iss. 1, pp. 73–79. DOI: 10.1016/0967-0661(95)00208-5.
- 27. Sidrak Y.L. Control of the thickener operation in alumina production. *Control Engineering Practice*, 1997, vol. 5, Iss. 10, pp. 1417–1426. DOI: 10.1016/S0967-0661(97)00138-X.
- Licheng Wang, Yanxing Tian, Yu Qi, Yiwei Gao, Mengya Wang. Suspension quality and power consumption of the complex multiphase flow field in a draft-tube stirred reactor. *Particuology*, 2021, vol. 56, pp. 91–102. DOI: 10.1016/j.partic.2020.10.008.
- 29. Bekker A.V., Li T.S., Livk I. Dynamic response of a plant-scale gibbsite precipitation circuit. *Hydrometallurgy*, 2017, vol. 170, pp. 24–33. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.06.002.
- 30. Bekker A.V., Li T.S., Livk I. Understanding oscillatory behaviour of gibbsite precipitation circuits. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, vol. 101, pp. 113–124. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.07.006.
- 31. Mingchun Li, Yusheng Wu. Dynamic simulation of periodic attenuation in seeded precipitation of sodium aluminate solution. *Hydrometallurgy*, 2012, vol. 113–114, pp. 91–97. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.12.004.

- 32. Xiaoli Wang, Yalin Wang, Chunhua Yang, Degang Xu, Weihua Gui. Hybrid modeling of an industrial grinding-classification process. *Powder Technology*, 2015, vol. 279, pp. 75–85. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.03.031.
- 33. Yongfang Xie, Simi Wei, Xiaoli Wang, Sen Xie, Chunhua Yang. A new prediction model based on the leaching rate kinetics in the alumina digestion process. *Hydrometallurgy*, 2016, vol. 164, pp. 7–14. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.05.005.
- 34. Llanos C.E., Sánchez M.C. An efficient methodology to select high-performance M-estimators for robust data reconciliation. *Computers & Chemical Engineering*, 2023, vol. 176, pp. 108297. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2023.108297.
- 35. Xiaoli Wang, Pan Xiong, Kaixuan Sun, Yongfang Xie, Chunhua Yang. Modeling and simulation of an industrial falling film evaporator for alumina production. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, vol. 154, pp. 303–315. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.10.038.
- 36. Xie Sen, Wang Huaizhi, Peng Jianchun, Liu Xiaoli, Yuan Xiaofeng. A hierarchical data reconciliation based on multiple timedelay interval estimation for industrial processes. *ISA Transactions*, 2020, vol. 105, pp. 198–209. DOI: 10.1016/j.isatra.2020.06.001.
- 37. Guiting Hu, Luping Xu, Zhengjiang Zhang. Correntropy based Elman neural network for dynamic data reconciliation with gross errors. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2022, vol. 140, pp. 104568. DOI: 10.1016/j.jtice.2022.104568.
- Zaitseva N.M., Manusov V.Z. Creating an intelligent management environment for a powerful load node on the example of the Pavlodar region. *Bulletin of the Innovative University of Eurasia*, 2023, no. 2 (90), pp. 122–131. (In Russ.) DOI: 10.37788/2023-2/122-131.
- 39. Chai Q.Q., Yang C.H., Teo K.L., Gui W.H. Optimal control of an industrial-scale evaporation process: sodium aluminate solution. *Control Engineering Practice*, 2012, vol. 20, no. 6, pp. 618–628. DOI: 10.1016/j.conengprac.2012.03.001.
- 40. Lingshuang Kong, Yanyan Yin, Chunhua Yang, Weihua Gui, Kok L.T. Stochastic optimization for real-time operation of alumina blending process. *Journal of Process Control*, 2020, vol. 96, pp. 49–56. DOI: 10.1016/j.jprocont.2020.10.005.
- 41. Chunhua Yang, Weihua Gui, Lingshuang Kong, Yalin Wang. A two-stage intelligent optimization system for the raw slurry preparing process of alumina sintering production. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 2009, vol. 22, Iss. 4–5, pp.786–795. DOI: 10.1016/j.engappai.2008.11.003.
- Chunhua Yang, Weihua Gui, Lingshuang Kong, Yalin Wang. Modeling and optimal-setting control of blending process in a metallurgical industry. *Computers & Chemical Engineering*, 2009, vol. 33, no. 7, pp. 1289–1297. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2009.01.005.
- 43. Rangaiah G.P., Saha P., Tadé M.O. Nonlinear model predictive control of an industrial four-stage evaporator system via simulation. *Chemical Engineering Journal*, 2002, vol. 87, no. 3, pp. 285–299. DOI: 10.1016/S1385-8947(01)00240-6.
- 44. Yao Yao, Jinliang Ding, Chunhui Zhao, Yonggang Wang, Tianyou Chai. Data-driven constrained reinforcement learning for optimal control of a multistage evaporation process. *Control Engineering Practice*, 2022, vol. 129, pp. 105345. DOI: 10.1016/j.conengprac.2022.105345
- 45. Tianyou Chai, Haibo Li, Hong Wang. An intelligent switching control for the intervals of concentration and flow-rate of underflow slurry in a mixed separation thickener. *IFAC Proceedings Volumes*, 2014, vol. 47, Iss. 3, pp. 338–345. DOI: 10.3182/20140824-6-ZA-1003.02114.
- 46. Zakharkin M.A., Kneller D.V. Application of advanced process control (APC) methods and tools. *Datchiki & Systemi (Sensors & Systems)*, 2010, no. 10, pp. 57–71. (In Russ.)
- 47. Atuonwu J.C., Cao Y., Rangaiah G.P., Tadé M.O. Identification and predictive control of a multistage evaporator. *Control Engineering Practice*, 2010, vol. 18, Iss. 12, pp. 1418–1428. DOI: 10.1016/j.conengprac.2010.08.002.
- 48. Yonggang Wang, Xinfu Pang, Zailin Piao, Jingjing Fang, Jun Fu, Tianyou Chai. Intelligent Decoupling PID Control for the Forced-circulation Evaporation System. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, vol. 23, no. 12, pp. 2075–2086. DOI: 10.1016/j.cjche.2015.09.008.
- 49. Zaytseva N.M. Increase of energy efficiency of alumina production on the basis of process modeling. *Proceedings of 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems.* Tomsk, 1–4 December 2015. Tomsk, IEEE Publ., 2015. pp. 1–4.
- Zaytseva N.M. Solution of the problem of searching for an energy-efficient functioning mode of a continuous production using simulation and artificial intelligence methods. *Proceedings of 2016 International Conference APEIE*. Novosibirsk, 3–6 October 2016. Novosibirsk, IEEE Publ., 2016. Vol. 2, pp. 250–254.
- 51. Zaytseva N.M. Operational control of energy-intensive nonlinear inertial production. *Power engineering: research, equipment, technology*, 2012, no. 1–2, pp. 161–167. (In Russ.)
- 52. Zadeh L. Fuzzy Sets. Information and Control, 1965, no. 8, pp. 338–353.
- 53. Piegat A. Fuzzy modelling and control. Heidelbeng, New York, Phisica Verlag, 2001. 728 p.

#### Information about the authors

**Natalya M. Zaytseva**, Dr. Sc., Professor, Toraigyrov University, 64, Lomov street, Pavlodar, 140000, Republic of Kazakhstan. zaitzevns@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-3779-0555

**Irina Yu. Semykina**, Dr. Sc., Associate Professor, Director of the Educational and Scientific Center for Educational Information Technologies, Sevastopol State University, 33, Universitetskaya street, Sevastopol, 299053, Russian Federation. arinasemykina@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-6874-1735

Received: 11.03.2024 Revised: 03.04.2024 Accepted: 21.10.2024 УДК 622.276.8:665.622.43 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4508 Шифр специальности ВАК: 2.8.4

# Реологические свойства водонефтяной эмульсии Арчинского месторождения

# Л.В. Чеканцева<sup>1<sup>™</sup></sup>, В.Н. Манжай<sup>2</sup>, Ю.В. Лоскутова<sup>2</sup>, Д.А. Зубарев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск <sup>2</sup> Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск

<sup>™</sup>chlb@tpu.ru

Аннотация. Актуальность. Разработка новых способов регулирования реологических свойств водонефтяной эмульсии при помощи тепловых и химических методов позволит уменьшить вязкость продукции добывающих скважин и снизить энергопотребление на перекачку углеводородных смесей. Цель: определение энергии активации вязкого течения и размеров частиц дисперсной фазы исходной эмульсии нефти Арчинского месторождения и эмульсии с введенным деэмульгатором. Методы: лабораторные эксперименты по изучению реологических свойств коллоиднодисперсных систем выполнены на ротационном вискозиметре HAAKE Viscotester iQ. Результаты. Проведены исследования воздействия химического реагента-деэмульгатора и температурного фактора на вязкость водонефтяной эмульсии Арчинского месторождения. С помощью ротационной вискозиметрии, позволяющей оценить влияние скорости сдвига и температуры среды на динамическую вязкость, показано, что нефть и водонефтяная эмульсия обладают ярко выраженными неньютоновскими свойствами вследствие парафиновой природы исследуемой нефти. Приведены обоснования существующей структуры наночастиц дисперсной фазы исходной нефти и эмульсии. По данным вискозиметрических исследований, используя аналитическое выражение Аррениуса-Френкеля-Эйринга, описывающее зависимость вязкости от температуры и физико-химической природы жидкой системы, рассчитаны величины энергии активации вязкого течения и размеров частиц эмульсии без добавления и с добавкой деэмульгатора. Показано, что введение химического реагента-деэмульгатора в обводненную арчинскую нефть является недостаточным для полного ее обезвоживания. Кроме того, необходимо нагревание эмульсии до температуры выше температуры плавления содержащихся в нефтяной фазе твердых парафинов. Растворение парафиновых агрегатов, входящих в состав бронирующей оболочки глобулы водной фазы эмульсии, сопровождается разрушением структурно-механического барьера, сформированного из высокомолекулярных нефтяных компонентов – асфальтенов, смол и парафинов, что приводит к коалесценции и образованию более крупных капель, которые затем отделяются от нефтяной фазы.

**Ключевые слова:** нефть, водонефтяная эмульсия, вязкость, вискозиметр, асфальтены, смолы, парафины, дисперсия, деэмульгатор, температура

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Институт химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования РФ (НИОКТР № 121031500048-1).

Для цитирования: Реологические свойства водонефтяной эмульсии Арчинского месторождения / Л.В. Чеканцева, В.Н. Манжай, Ю.В. Лоскутова, Д.А. Зубарев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 133–141. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4508

UDC 622.276.8:665.622.43 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4508

# Rheological properties of water-oil emulsions of Archinskoe oil deposit

L.V. Chekantseva<sup>1<sup>™</sup></sup>, V.N. Manzhay<sup>2</sup>, Yu.V. Loskutova<sup>2</sup>, D.A. Zubarev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation <sup>2</sup> Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, Tomsk, Russian Federation

<sup>™</sup>chlb@tpu.ru

Abstract. Relevance. The development of new methods for regulating the rheological properties of water-oil emulsion using thermal and chemical methods will allow reducing the viscosity of oil well products and energy consumption for pumping hydrocarbon mixtures. Aim. To determine the activation energy of viscous flow and particle sizes of the internal phase of the initial emulsion of the Archinskoe deposit and the emulsion with an introduced demulsifier. *Methods.* All experiments required to investigate the rheological properties of colloidal disperse systems were performed using HAAKE Viscotester iQ rotational viscometer. Results. Comparative experimental studies were carried out on the effect of the introduced demulsifier on the effective viscosity of the water-oil emulsion of the Archinskoe deposit. Laboratory-scale experiments were performed using the rotational viscometry, which allows one to evaluate the dependence of viscosity on shear rate and temperature. It was established that the studied samples are liquids with pronounced non-Newtonian properties, which are a consequence of the paraffinic nature of oil and its water-oil emulsion. The structure of nanoparticles of the dispersed phase of dehydrated oil and its emulsion is discussed and justified. Using the analytical Arrhenius-Frenkel-Eyring expression, which describes the dependence of viscosity on temperature and the physical and chemical nature of the liquid system, the results of viscometrical experiments were processed and the activation energies of viscous flow and the particle size of the inverse emulsion were calculated in the absence of a demulsifier and in its presence. Laboratory experiments have confirmed that for complete dehydration of oil well products, it is not enough to introduce only a demulsifier, but it also requires heating the emulsion to a temperature sufficient to melt and dissolve paraffin particles, which form a structural and mechanical barrier situated on the surface of the emulsion droplets.

Keywords: oil, water-oil emulsion, viscosity, viscometer, asphaltenes, resins, paraffins, dispersion, demulsifier, temperature

**Acknowledgements:** The research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number 121031500048-1).

**For citation:** Chekantseva L.V., Manzhay V.N., Loskutova Yu.V., Zubarev D.A. Rheological properties of water-oil emulsions of Archinskoe oil deposit. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 133–141. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4508

#### Введение

В течение длительного периода времени было принято рассматривать нефть как гомогенный раствор жидких углеводородных и гетероорганических соединений. Согласно современным естественно-научным представлениям, нефть является коллоидно-дисперсной системой, содержащей надмолекулярные ассоциаты, которые принято называть сложными структурными единицами (ССЕ) [1, 2]. Крупные молекулы асфальтенов, смол и парафинов, из которых построены нефтяные ассоциаты, скоординированы между собой слабыми силами межмолекулярного взаимодействия с энергией связи Е~1...20 кДж/моль и находятся в дисперсионной среде, состоящей из малополярных низкомолекулярных соединений. ССЕ являются непрочными образованиями и легко разрушаются при нагревании или действии различных физических полей, например, под действием сдвиговой деформации, которая реализуется в слоистом течении жидкости.

Добываемая на поздних стадиях разработки месторождений скважинная продукция содержит кроме газа и нефти попутную (или пластовую) воду с растворенными в ней неорганическими солями, образуя прямые или более устойчивые обратные эмульсии [3]. Высокая стабильность водонефтяных эмульсий связана с наличием в нефти высокомолекулярных полярных компонентов: асфальтенов, смол, нафтеновых кислот и парафиновых углеводородов, а также природного газа, песка, глины, неорганических солей, которые адсорбируются на поверхности капель водной фазы, образуя так называемые «бронирующие оболочки». Стабильные эмульсии на промысле трудно полностью разделить, используя только технологию гравитационного осаждения или тепловые методы. Для их разрушения требуются добавки химических реагентов-деэмульгаторов: поверхностно-активных веществ, которые, адсорбируясь на поверхности раздела фаз нефть-вода, вытесняют и замещают поверхностно-активные природные эмульгаторы. Деэмульгатор состоит из гидрофильной и гидрофобной частей, которые обладают способностью уменьшать межфазное поверхностное натяжение на границе фаз нефть-вода, разрушая структурномеханический барьер бронирующей оболочки водных глобул [4-8].

В литературе широко обсуждаются вопросы, затрагивающие механизмы процессов структурообразования в НДС под воздействием внешних факторов и их взаимосвязь с вязкостнотемпературными свойствами [9–15]. Авторами показано, что в результате различного вида внешних воздействий в НДС могут разрываться водородные связи, что сопровождается снижением вязкостнотемпературных параметров как нефти, так и водонефтяных эмульсий.

Поэтому целью работы являлось проведение реологических исследований влияния температурного фактора и ввода химического реагентадеэмульгатора на структурно-механические характеристики водонефтяной эмульсии Арчинского месторождения.

#### Объекты и методы исследования

Объектами исследования были выбраны водонефтяная эмульсия Арчинского месторождения (Томская область) с содержанием воды 40 мас. % и безводная нефть, которая из-за большого содержания парафиновых углеводородов (более 6 мас. %) относится к группе парафинистых нефтей, а по содержанию смол и асфальтенов – к малосмолистым (~6,7 мас. %). Свойства исследуемой нефти приведены в табл. 1. Массовая доля воды в такой нефти менее 1 %.

Исходная продукция добывающих скважин Арчинского месторождения является обратной водонефтяной эмульсией, которая содержит 40 мас. % пластовой воды и имеет плотность р=981 кг/м<sup>3</sup>. Плотность обводненной нефти вследствие наличия в ней эмульгированной воды заметно больше плотности безводной нефти (р=863 кг/м<sup>3</sup>).

Известно, что смолисто-асфальтеновые вещества представляют собой сложную смесь неуглеводородных высокомолекулярных соединений нефти гибридной структуры, содержащую азот, серу, кислород и некоторые металлы [16–21]. Считается, что молекулярные массы нефтяных смол колеблются в диапазоне от 500 до 1000 а.е.м. Асфальтены, состоящие в основном из конденсированных ароматических циклов, имеют более высокую молекулярную массу, порядка 1000–6000. Следствием присутствия в нефти Арчинского месторождения высокомолекулярных парафинов являются высокая температура застывания и большая динамическая вязкость.

Таблица 1. Физико-химические характеристики обезвоженной нефти Арчинского месторождения

 Table 1.
 Physico-chemical properties of dehydrated oil from the Archinskoe deposit

Характеристики нефти	Величина
Prepared oil characteristics	Magnitude
Плотность разгазированной нефти, кг/м <sup>3</sup> Degassed oil density, kg/m <sup>3</sup>	863
Кинематическая вязкость нефти при 20 °C, мм <sup>2</sup> /с Degassed oil kinematic viscosity at 20°C, mm <sup>2</sup> /s	17,9
Maccoвaя доля, %/ Mass content for, %:	
серы/sulphur	0,44
смол силикагелевых/silicagel resins	5,09
асфальтенов/asphaltenes	1,60
парафинов/paraffins	6,75
Выход фракций при нагреве до 300 °C, % Fraction yield at 300°C, %	39,3
Температура начала кипения, °C/Boiling point, °C	81,0
Температура застывания, °C/Pour point, °C	11,0

Для изучения влияния химического pearentaдеэмульгатора на устойчивость водонефтяной эмульсии промышленный деэмульгатор марки Интекс 1018 в количестве 0,005 мас. % вводили при комнатной температуре при постоянном перемешивании со скоростью 50 об./мин в течение 5 минут на механической мешалке. Характеристика деэмульгатора Интекс 1018, применяемого на Арчинском месторождении, приведена в табл. 2.

**Таблица 2.** Характеристики деэмульгатора марки Интекс 1018

Table 2.	Characteristics of	f Intex 1018	brand de	emulsifier
	0.1.0.1.0.000.1001.000.0	,	0.00000000	

Внешний вид Appearance	Однородная жидкость светло-коричневого цвета Light-brown homogenous liquid
Содержание ПАВ, % Surfactant content, %	42-48
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> Density at +20°С, kg/m <sup>3</sup>	900
Вязкость при 20 °С, мПа·с Viscosity at +20°С, mPa·s	50
Температура застывания, °C Pour point, °C	не выше минус 50 less than –50

Исследования вязкостно-температурных свойств нефти и водонефтяной эмульсии проводились на ротационном вискозиметре НААКЕ Viscotester iQ, который позволяет изучать реологические свойства неньютоновских и ньютоновских жидкостей – динамической вязкости и напряжения сдвига ( $\tau$ ) в диапазоне скоростей сдвига ( $\gamma$ ) 1–200 с<sup>-1</sup> и в интервале температур от 250 до 450 К. Динамическая вязкость жидкостей ( $\eta$ ) рассчитана по формуле Ньютона (1):

$$\eta = \tau / \gamma. \tag{1}$$

Обработка результатов и построение реограмм зависимости динамической вязкости от скорости сдвига проводились при помощи программного обеспечения RheoWin Data Manager. Результатом исследования являлось построение графических зависимостей динамической вязкости от скорости сдвига и эффективной вязкости от температуры нефти.

# Обсуждение результатов реологических исследований

Методом ротационной вискозиметрии были определены вязкости исходной водонефтяной эмульсии Арчинского месторождения и эмульсии после введения в неё деэмульгатора. Установлено, что вязкости этих образцов уменьшаются при увеличении скорости сдвига, что является следствием действия силы трения, возникающей между слоями движущихся жидкостей. При повышении температуры и скорости сдвига, задаваемых в измерительном зазоре ротационного прибора, происходит разрушение крупных надмолекулярных структур (мицелл и ССЕ) до индивидуальных молекул. Неньютоновское поведение нефти особенно заметно при низкой температуре, при которой интенсивность броуновского движения молекул дисперсионной среды невелика. Поэтому в системе, находящейся в покое или при малых скоростях сдвига, присутствуют неразрушенные надмолекулярные ассоциаты, состоящие в основном из молекул парафинов, асфальтенов и смол, которые связаны между собой относительно слабыми силами межмолекулярного взаимодействия. Исходная водонефтяная эмульсия Арчинского месторождения, а также нефть с деэмульгатором при изменении скорости сдвига обладают заметными неньютоновскими свойствами (рис. 1). Меньшее значение вязкости нефти с добавкой деэмульгатора обусловлено частичным разрушением эмульсии даже при комнатной температуре.

При повышении температуры вязкость как водонефтяной эмульсии (рис. 2), так и нефти Арчинского месторождения с деэмульгатором уменьшается, и при температуре выше 323 К происходит превращение нефти в ньютоновскую жидкость, в которой вещество диспергировано до молекулярного состояния. Картина температурного воздействия на водонефтяную систему подобна влиянию скорости сдвига на эту же систему вследствие теплового разрушения ССЕ и микрокапель обратной эмульсии, поэтому происходит уменьшение вязкости при увеличении температуры [22].

Для аналитического описания зависимости вязкости неассоциированных (ньютоновских) жидкостей от температуры используют формулу Аррениуса–Френкеля–Эйринга (АФЭ), в соответствии с которой при увеличении температуры вязкость жидкости уменьшается по экспоненциальному закону (2):

$$\eta = B \cdot \exp(\frac{E}{p_T}),\tag{2}$$

где E – энергия активации вязкого течения моля жидкости, Дж/моль; T – абсолютная температура, К; R=8,31 Дж/К·моль – газовая постоянная, Дж/К·моль; B – предэкспоненциальный множитель, Па·с, зависящий от физико-химической природы и размеров частиц (молекул или их ассоциатов).



Рис. 1. Зависимость динамической вязкости нефтяных систем от скорости сдвига: 1 – исходная водонефтяная (ВНЭ) Арчинского месторождения при Т=298 К; 2 – нефть Арчинского месторождения с введенным деэмульгатором при T=298 К

**Fig. 1.** Dependence of dynamic viscosity of petroleum systems on shear rate: 1 – initial water-oil emulsion (WOE) of the Archinskoe deposit at 298 K; 2 – Archinskoe oil sample with an introduced demulsifier at 298 K



**Рис. 2.** Зависимость вязкости водонефтяной эмульсии Арчинского месторождения от температуры при разных скоростях сдвига:  $1 - \gamma_1 = 45 \text{ c}^{-1}$ ;  $2 - \gamma_2 = 67 \text{ c}^{-1}$ ;  $3 - \gamma_3 = 89 \text{ c}^{-1}$ ;  $4 - \gamma_4 = 112 \text{ c}^{-1}$ ;  $5 - \gamma_5 = 134 \text{ c}^{-1}$ ;  $6 - \gamma_6 = 178 \text{ c}^{-1}$ 

*Fig. 2.* Dependence of the viscosity of the water-oil emulsion of the Archinskoe deposit on temperature at different shear rates:  $1 - \gamma_1 = 45 \ s^{-1}$ ;  $2 - \gamma_2 = 67 \ s^{-1}$ ;  $3 - \gamma_3 = 89 \ s^{-1}$ ;  $4 - \gamma_4 = 112 \ s^{-1}$ ;  $5 - \gamma_5 = 134 \ s^{-1}$ ;  $6 - \gamma_6 = 178 \ s^{-1}$  Согласно формуле  $A\Phi \ni (2)$ , вязкость ньютоновских жидкостей экспоненциально уменьшается с ростом температуры. Но выражение  $A\Phi \ni$  справедливо только для низкомолекулярных ньютоновских жидкостей, в которых вещество диспергировано до индивидуальных молекул, имеющих постоянные, но очень маленькие размеры r < 1 нм. Снижение вязкости неньютовских жидкостей при увеличении скорости сдвига обусловлено не только ростом температуры, но и изменением параметров *E* и *B*, которые у ассоциированных жидкостей являются непостоянными величинами в отличие от простых ньютоновских жидкостей. После логарифмирования левой и правой частей выражения (2) можно получить линейную зависимость (3):

$$\ln\eta = \ln B + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$
 (3)

Используя линейное уравнение (3) для количественной обработки результатов вискозиметрических экспериментов и графического их представления в декартовых координатах  $\ln \eta - 1/T$ , можно определить численные значения величин *E* и *B* для нефтей конкретных месторождений, которые имеют разную физико-химическую природу [3, 19, 23–25].

Как упоминалось в начальной части статьи, согласно современным естественнонаучным представлениям не только обводненная, но и безводная нефть является коллоидно-дисперсной системой, содержащей крупные надмолекулярные ассоциаты ССЕ, которые в виде кинетически индивидуальных частиц находятся в дисперсионной среде, состоящей из смеси низкомолекулярных малополярных соединений органической природы. Сложные структурные единицы содержат относительно упорядоченное ядро (r) и рыхлый внешний сольватный слой, имеющий толщину (h). В зависимости от относительного содержания в нефти парафинов или асфальтенов ядро ССЕ может состоять из микрокристаллов парафинов (рис. 3, а) или макромолекул асфальтенов. Ядром сложных структурных единиц нефти Арчинского месторождения при отсутствии воды в нефтяной продукции вследствие высокого содержания в ней парафинов служат микрокристаллы парафинов, которые возникают при разгазировании и охлаждении нефти до ~323 К на выходе её из добывающей скважины. Затем из смол и асфальтенов на поверхности микрокристалликов формируются сольватные оболочки ССЕ, энергетически слабосвязанные с ядрами.

При фильтрации водонефтяной смеси через пористую среду при выходе на поверхность из добывающей скважины образуется водонефтяная эмульсия (ВНЭ). Обратная водонефтяная эмульсия состоит из микрокапель воды (рис. 3,  $\delta$ ), на поверхности которых адсорбированы молекулы смол (C) и асфальтенов (A), содержащих в своей молекулярной структуре гетероатомы (O, N и S), которые имеют высокую относительную электроотрицательность. Поэтому молекулы, содержащие такие атомы, выполняют функцию ПАВ, полярная часть которых находится на поверхности капель воды, а неполярная часть соприкасается с углеводородной средой и формирует на поверхности асфальтосмолистой сферы механически прочный структурномеханический барьер, состоящий из микрокристаллов парафина (П). Размеры микрокапель воды в эмульсии зависят от интенсивности диспергирования водонефтяной смеси и от содержания в нефти смол и асфальтенов.



**Рис. 3.** Структура: а) сложной структурной единицы в парафинистой нефти; б) обратной микроэмульсии

Fig. 3. Structure of: a) complex-structure unit in paraffinic oil; b) reverse microemulsion

При сдвиговом течении слои жидкости по мере удаления их на расстояние (У, У+d, У+2d и т. д.) от неподвижной границы измерительного оборудования движутся с возрастающей скоростью ( $U, U+\Delta u$ ,  $U+2\Delta u$  и т. д.) и «обгоняют» друг друга (рис. 4), поэтому между ними возникают градиент скорости (скорость сдвига)  $\gamma = \frac{dU}{dy}$  и сила трения, которая по направлению противоположна вектору скорости и при её отнесении к единице поверхности трения смежных слоев называется напряжением сдвига  $(\tau = F_{\text{TP}}/S)$ . Причиной возникновения напряжения сдвига между слоями реальной жидкости является наличие вокруг атомов и состоящих из них молекул отрицательно заряженного электронного облака. Как видно из рис. 4, при слоистом течении жидкости все её фрагменты постоянно участвуют в периодических переходах из одного равновесного состояния (1) в другое равновесное состояние (3) с минимумом энергии, в которых реализована максимально плотная упаковка молекул в постоянном объёме изображенного фрагмента несжимаемой жидкости ( $V_1 = V_3 = \text{const}$ ). Этот переход осуществляется через стесненное состояние (2), которое также имеет объём  $V_2$ , равный объёмам  $V_1$  и  $V_3$ . Но

в промежуточном (переходном) состоянии (2) имеются зоны перекрывания одноименно заряженных внешних сфер частиц жидкости, что приводит к взаимному отталкиванию и появлению силы трения, следствием которой становится тепловыделение при течении жидкости. Трение и сопутствующее тепловыделение при слоистом течении сопровождается частичным разрушением энергетически непрочных ССЕ и изменением размеров микрокапель водонефтяной эмульсии. Для перевода любого фрагмента жидкости при слоистом течении из равновесного состояния 1 в другое равновесное состояние 3 требуется его переход через напряженное состояние 2, и, следовательно, необходима некоторая избыточная энергия, которая, согласно активационной теории Аррениуса-Френкеля-Эйринга, называется энергией активации вязкого течения (Е).



- **Рис. 4.** Периодические изменения конфигурации микрофрагмента жидкости, состоящего из 9 индивидуальных молекул или их ассоциатов, при переходе его из равновесного состояния (1) в другое равновесное состояние (3) при слоистом течении
- **Fig. 4.** Periodic changes in the configuration of a liquid microfragment consisting of nine individual molecules or their associates during its transition from an equilibrium state (1) to another equilibrium state (3) during layered flow

Установили, что энергия активации вязкого течения исходной водонефтяной эмульсии Арчинского месторождения без деэмульгатора, определенная после обработки результатов экспериментов с использованием линейной зависимости (3), при увеличении скорости сдвига в интервале от 60 до 200 с<sup>-1</sup> уменьшается с 32 до 28 кДж/моль. Энергия активации вязкого течения эмульсии в присутствии деэмульгатора уменьшается более значительно – с 30 до 24 кДж/моль, что объясняется дестабилизирующим действием введенного реагента Интекс 1018.

В работе [25] теоретическим путем выведена и экспериментально подтверждена формула для расчета размеров частиц жидкости, которые участвуют в слоистом течении:

$$r = \left(\frac{B}{\tau}\right)^{2/5} \cdot \left(\frac{3kT}{16\pi\cdot\rho}\right)^{1/5},\tag{4}$$

где r – радиус частиц, м;  $\tau$  – напряжение сдвига,  $\Pi a$ ;  $\rho$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>; T – абсолютная температура, К;  $k=1,38\cdot10^{-23}$  – постоянная Больцмана, Дж/К; B – предэкспоненциальный множитель уравнения АФЭ, Па·с, численное значение которого определяют после экспериментального измерения вязкости жидкости при различной температуре и графического построения прямых в координатах  $\ln\eta - 1/T$ .

Рассчитанные по формуле (4) размеры ССЕ безводной парафинистой нефти Арчинского месторождения и приведенные в статье [25] в интервале скоростей сдвига от 50 до 200 с<sup>-1</sup> изменяются незначительно – с 5 до 4 нм. Это свидетельствует о потере парафиновым ядром внешней и слабосвязанной с ним сольватной оболочки, состоящей из нефтяных смол и асфальтенов уже при малых скоростях сдвига. Повышение скорости сдвига слоев нефти ( $\gamma$ >50 с<sup>-1</sup>) сопровождается лишь незначительным уменьшением размеров ССЕ вследствие частичного «истирания» прочного парафинового ядра.

Совершенно иная картина наблюдается в поведении водонефтяной эмульсии при различной температуре и разных скоростях сдвига. Рассчитанные размеры частиц эмульсии без деэмульгатора и при введении в неё деэмульгатора в количестве 0,005 % представлены в табл. 3, 4, соответственно. Более высокие размеры кинетически независимых частиц в эмульсии с введенным деэмульгатором, превышающие размеры частиц в обезвоженной нефти, свидетельствуют о необходимости использования повышенной температуры (T>323 K) для полного разрушения обратной эмульсии.

- **Таблица 3.** Размеры частиц дисперсной фазы (r<sub>0</sub>) исходной эмульсии нефти Арчинского месторождения без деэмульгатора при различных скоростях сдвига и температуре
- **Table 3.**Particle sizes of the internal phase of the initial<br/>emulsion  $(r_0)$  of Archinskoe deposit without a<br/>demulsifier at different shear rates and tempera-<br/>tures

Скорость сдвига, с <sup>-1</sup> /Shear rate, s <sup>-1</sup>			90	135	200
r₀, нм – обратная эмульсия при r₀, nm – inverse emulsion at	Т=298 К	14,2	15,4	16,5	17,5
	Т=308 К	17,6	18,8	19,9	19,7
	Т=318 К	19,6	21,2	22,3	22,1
	Т=323 К	21,8	23,1	24,2	24,0

Анализ результатов табл. 3, 4 показывает, что при росте температуры и скорости сдвига размеры водонефтяных мицелл увеличиваются вследствие теплового ослабления структурно-механического барьера на поверхности частиц дисперсной фазы и локальной коалесценции микрокапель водонефтяной эмульсии, сопровождающейся увеличением их радиуса. Увеличение размеров глобул эмульсии приводит к снижению их числа в системе и, следовательно, к уменьшению зон трения между частицами (рис. 4) и напряжения сдвига, от которого, в соответствии с законом Ньютона, зависит вязкость жидкости.

- Таблица 4. Размеры частиц дисперсной фазы (r) эмульсии Арчинского месторождения с введенным деэмульгатором при различных скоростях сдвига и температуре
- Table 4.Particle sizes of the internal phase of the<br/>emulsion (r) of Archinskoe deposit with an<br/>introduced demulsifier at different shear rates<br/>and temperatures

Скорость сдвига, с <sup>-1</sup> /Shear rate, s <sup>-1</sup>		60	90	135	200
r, нм – эмульсия с деэмульгато- ром при r, nm – emulsion with demulsifier at	Т=298 К	19,0	28,7	30,7	32,8
	Т=308 К	23,9	35,1	36,8	38,7
	Т=318 К	25,9	37,7	39,8	41,8
	Т=323 К	23,5	35,8	39,3	42,5

#### Заключение

Добываемая продукция нефтяных месторождений в начальный период их разработки представляет собой безводную нефть, в которой из-за наличия в ней молекул асфальтенов, смол и парафинов самопроизвольно формируются надмолекулярные ассоциаты (сложные структурные единицы), придающие нефти специфические реологические свойства, отличающие нефть от многокомпонентных растворов низкомолекулярных соединений. При действии на движущуюся нефть внешней нагрузки, например силы трения между слоями жидкости, происходит разрушение крупных ассоциатов на более мелкие фрагменты и уменьшение вязкости. Поэтому асфальтосмолистые и парафинистые нефти проявляют неньютоновские свойства и, следовательно, не имеют постоянной вязкости, которая зависит от гидродинамических условий проведения лабораторного эксперимента или условий нефтяных промыслов. В результате проведенных экспериментов установили, что при увеличении скорости сдвига в измерительной ячейке ротационного вискозиметра с 60 до 200 с<sup>-1</sup> энергия активации вязкого течения обратной водонефтяной эмульсии уменьшается с 32 до 28 кДж/моль.

При продолжительной эксплуатации скважин происходит обводнение нефтяной продукции пластовой водой, следствием чего часто является образование прямой или, в случае нефти Арчинского месторождения, обратной эмульсии. Для снижения вязкости и энергоемкости перекачки нефти проводят разрушение эмульсии при помощи тепловых и гидродинамических способов, а также используют химические реагенты-деэмульгаторы. При использовании реагента Интекс 1018 энергия активации вязкого течения эмульсии уменьшается ещё более значительно - с 30 до 24 кДж/моль, что объясняется дестабилизирующим действием введенного деэмульгатора реагента Интекс 1018, и это действие сопровождается частичным разрушением структурно-механической оболочки капель эмульсии и укрупнением их размеров. Удаление из нефтяной продукции воды предотвращает интенсивную коррозию нефтепромыслового оборудования и снижает вероятность возникновения аварийных ситуаший.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Neumann H., Rahimian I., Zenke G. Analytik der asphaltene // Erdöl & Kohle Erdgas Petrochemie. 1986. Vol. 32. № 2. P. 92–94.
- 2. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.
- 3. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 445 с.
- 4. Исследование реологии водонефтяных эмульсий при отрицательных температурах / Н.И. Жижова, Л.С. Баталина, С.С. Косицына, Ф.А. Бурюкин // Южно-Сибирский научный вестник. 2021. Т. 36. № 2. С. 173–178. DOI: 10.25699/SSSB.2021.36.2.007
- Rheological properties of water-in-Brazilian crude oil emulsions: effect of water content, salinity, and pH / C.B. De Oliveira, W.J. Souza, C.F. Santana, C.C. Santana, C. Dariva, E. Franceschi, R.A. Guarnieri, M. Fortuny, A.F. Santos // Energy & Fuels. – 2018. – Vol. 32. – № 8. – P. 8880–8890. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b01227
- Emulsions of heavy crude oils. I: influence of viscosity, temperature, and dilution / P.V. Hemmingsen, A. Silset, A. Hannisdal, J. Sjöblom // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2005. – Vol. 26. – № 5. – P. 615–627. DOI: 10.1081/DIS-200057671
- Ariffin T.S.T., Yahya E., Husin H. The rheology of light crude oil and water-in-oil-emulsion // Procedia Engineering. 2016. Vol. 148. – P. 1149–1155. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.06.614
- Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flow ability Ghannam / M.T. Ghannam, S.W. Hasan, B. Abu-Jdayil, N. Esmail // Journal of Petroleum Science and Engineering. - 2012. - Vol. 81. - P. 122-128. DOI: 10.1016/j.petrol.2011.12.024
- 9. Малкин А.Я. Реология полимеров в нефтяной промышленности // Высокомолекулярные соединения. 2021. № 2. С. 130–148. DOI: 10.31857/S2308114721020047
- Сафиева Р.З. Физико-химия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти / под ред. В.Н. Кошелева. – М.: Химия, 1998. – 448 с.

- Сравнительный анализ эффективности методов и технологий обработки тяжелых и высоковязких нефтей для улучшения их транспортных свойств для трубопроводного транспорта / А.К. Николаев, К.И. Плотникова, А.С. Голунцов, Е.Д. Журба // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2023. – № 4 (136). – С. 57–63. DOI: 10.33285/1999-6934-2023-4(136)-57-63.
- Distributed properties of asphaltene nanoaggregates in crude oils: a review / M.R. Gray, H.W. Yarranton, M.L. Chacon-Patino, R.P. Rodgers, B. Bouyssiere // Energy & Fuels. - 2021. - Vol. 35. - № 22. - P. 18078-18103. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c01837
- 13. Rheology of water-in-crude oil emulsions: influence of concentration and temperature / D.S. Kolotova, Yu.A. Kuchina, L.A. Petrova, N.G. Voronko, S.R. Derkach // Colloids Interfaces. 2018. Vol. 2. P. 64. DOI: 10.3390/colloids2040064
- Research on electrostatic coalescence of water-in-crude-oil emulsions under high frequency/high voltage AC electric field based on electro-rheological method / Long Zhang, Jiaqing Chen, Xiaolei Cai, Songtao Huang, Yipeng Ji // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – Vol. 520. – P. 246–256. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.051
- 15. Малкин А.Я., Куличихин В.Г. Структура и реологические свойства высоконцентрированных эмульсий // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 8. С. 803–825. DOI: https://doi.org/10.1070/RCR4499
- Asphaltene subfractions responsible for stabilizing water-in-crude oil emulsions. part 1: interfacial behaviors / F. Yang, P. Tchoukov, E. Pensini, T. Dabros, J. Czarnecki, J. Masliyah, Z. Xu // Energy Fuels. – 2014. – Vol. 28. – № 11. – P. 6897–6904. DOI: 10.1021/ef501826g
- 17. Мингулов И.Ш., Литвинов И.И., Миннуллин А.Г. Измерение вязкости жидкости при проявлении её неньютоновских свойств // Инновации и перспективы развития в нефтегазовом деле-2021: Сборник трудов международной научнопрактической конференции. – Октябрьский, 16–17 апреля 2021. – Октябрьский: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2021. – С. 347–356.
- Structural features of asphaltene and petroleum resin fractions / L.M Petrova, N.A. Abbakumova, T.R. Foss, G.V. Romanov // Petroleum Chemistry. – 2011. – Vol. 51. – P. 252–256. DOI: 10.1134/S0965544111040062
- 19. Манжай В.Н., Чеканцева Л.В. Нефтяные дисперсные системы. Томск: Изд.-во НИ ТПУ, 2016. 148 с.
- 20. Современные методы по подбору деэмульгаторов при обезвоживании нефтей Восточной Сибири / Э.В. Шакирова, М.В. Семыкин, А.А. Александров, Н.В. Брыжеватых // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2021. Т. 131. № 3. С. 36–44. DOI: 10.17122/ntj-oil-2021-3-36-44.
- 21. Агрегация асфальтенов в присутствии диспергирующей присадки / Е.В. Мальцева, А.М. Горшков, Н.В. Юдина и др. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 1. С. 49–55.
- 22. Небогина Н.А., Прозорова И.В., Юдина Н.В. Изучение изменения реологических параметров водонефтяных эмульсий высокопарафинистых нефтей в зависимости от содержания воды // Нефтяное хозяйство. 2017. № 1. С. 48–50.
- 23. Meriem-Benziane M., Zahloul H. Rheological behaviors of crude oil in the presence of water // Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology. 2013. Vol. 75. P. 280–284.
- 24. Сайфуллин И.Ш., Тетельмин В.В., Язев В.А. Физические основы добычи нефти. Долгопрудный: Интеллект, 2013. 327 с.
- 25. Состав и структура высоковязких нефтей различных месторождений / В.Н. Манжай, С.Г. Кулышкина, Л.В. Чеканцева, И.Г. Ященко // Известия вузов. Нефть и газ. 2018. № 1. С. 112–118.

#### Информация об авторах

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

**Владимир Николаевич Манжай**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии нефти СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. mang@ipc.tsc.ru

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

**Даниил Андреевич Зубарев**, младший научный сотрудник Института химии нефти СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4; zda@ipc.tsc.ru; https://orcid.org//0009-0002-3681-9264

Поступила в редакцию: 19.12.2023 Поступила после рецензирования: 02.02.2024 Принята к публикации: 21.10.2024

#### REFERENCES

- 1. Neumann H., Rahimian I., Zenke G. Analysis of asphaltenes. Erdöl & Kohle Erdgas -Petrochemie, 1986, vol. 32, no 2, pp. 92–94. (In Germ.)
- 2. Syunyaev Z.I, Safieva R.Z., Syunyaev R.Z. Oil disperse systems. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 226 p. (In Russ.)
- 3. Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A. Colloid Chemistry. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2004. 445 p. (In Russ.)
- 4. Zhizhova N.I., Batalina L.S., Kositsyna S.S., Buryukin F.A. Study of the rheology of water-oil emulsions at negative temperatures. *South-Siberian scientific bulletin*, 2021, vol. 2, no. 36, pp. 173–178. (In Russ.) DOI: 10.25699/SSSB.2021.36.2.007.

- De Oliveira C.B., Souza W.J., Santana C.F., Santana C.C., Dariva C., Franceschi E., Guarnieri R.A., Fortuny M., Santos A.F. Rheological properties of water-in-brazilian crude oil emulsions: effect of water content, salinity, and pH. *Energy Fuels*, 2018, vol. 32, no. 8, pp. 8880–8890. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b01227
- 6. Hemmingsen P.V., Silset A., Hannisdal A., Sjöblom, J. Emulsions of heavy crude oils. I: influence of viscosity, temperature, and dilution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2005, vol. 26, no. 5, pp. 615–627. DOI: 10.1081/DIS-200057671
- 7. Ariffin T.S.T., Yahya E., Husin H. The rheology of light crude oil and water-in-oil-emulsion. *Procedia Engineering*, 2016, vol. 148, pp. 1149–1155. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.06.614
- 8. Ghannam M.T., Hasan S.W., Abu-Jdayil B., Esmail N. Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flow ability. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, vol. 81, pp. 122–128. DOI: 10.1016/j.petrol.2011.12.024
- 9. Malkin A.Ya. Rheology of polymers in the oil industry. *High-molecular compounds*, 2021, no. 2, pp. 130–148. (In Russ.) DOI: 10.31857/S2308114721020047
- 10. Safieva R.Z. *Physico-chemistry of oil. Physico-chemical foundations of oil refining technology.* Moscow, Khimiya publ., 1998. 448 p. (In Russ.)
- 11. Nikolaev A.K., Plotnikova K.I., Goluntsov A.S., Zhurba E.D. Comparative analysis of the effectiveness of methods and technologies for processing heavy and high-viscosity oils to improve their transport properties for pipeline transport. *Equipment and technologies for oil and gas complex*, 2023, vol. 136, no. 4, pp. 57–63. (In Russ.) DOI: 10.33285/1999-6934-2023-4(136)-57-63.
- 12. Gray M.R., Yarranton H.W., Chacon-Patino M.L., Rodgers R.P., Bouyssiere B. Distributed properties of asphaltene nanoaggregates in crude oils: a review. *Energy & Fuels*, 2021, vol. 35, no. 22, pp. 18078–18103. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c01837
- 13. Kolotova D.S., Kuchina Yu.A., Petrova L.A., Voronko N.G., Derkach S.R. Rheology of water-in-crude oil emulsions: influence of concentration and temperature. *Colloids Interfaces*, 2018, vol. 2, pp. 64. DOI: 10.3390/colloids2040064
- 14. Long Zhang, Jiaqing Chen, Xiaolei Cai, Songtao Huang, Yipeng Ji. Research on electrostatic coalescence of water-in-crude-oil emulsions under high frequency/high voltage AC electric field based on electro-rheological method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017. vol. 520, pp. 246–256. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.051
- 15. Malkin A., Kulichikhin V. Structure and rheology of highly concentrated emulsions: a modern look. *Russian Chemical Reviews*, 2015, vol. 84, no. 8, pp. 803–825. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.1070/RCR4499
- Yang F., Tchoukov P., Pensini E., Dabros T., Czarnecki J., Masliyah J., Xu Z. Asphaltene subfractions responsible for stabilizing water-in-crude oil emulsions. Part 1: Interfacial Behaviors. *Energy Fuels*, 2014, vol. 28, no. 11, pp. 6897–6904. DOI: 10.1021/ef501826g
- Mingulov Sh., Litvinov I.I., Minnullin A.G. Measuring the viscosity of a liquid when its non-Newtonian properties manifest itself. *Innovations and development prospects in the oil and gas business-2021. Collection of proceedings of the international scientific and practical conference.* Oktyabrsky, 16–17 April, 2021. Oktyabrsky, Ufa State Petroleum Technical University Publ., 2021. pp. 347–356. (In Russ.)
- 18. Petrova L.M., Abbakumova N.A., Foss T.R., Romanov G.V. Structural features of asphaltene and petroleum resin fractions. *Petroleum Chemistry*, 2011, vol. 51. pp. 252–256. DOI: 10.1134/S0965544111040062
- 19. Manzhai V.N., Chekantseva L.V. Oil disperse systems. Tomsk, TPU Publ. house, 2016. 148 p. (In Russ.)
- Shakirova E.V., Semykin M.V., Aleksandrov A.A., Bryzhevatykh N.V. Modern methods for selecting demulsifiers for dehydration of oils in Eastern Siberia. *Problems of collection, preparation and transport of oil and petroleum products*, 2021, vol. 131, no. 3, pp. 36–44. (In Russ.) DOI: 10.17122/ntj-oil-2021-3-36-44.
- 21. Maltseva E.V., Gorshkov A.M., Yudina N.V. Asphaltene aggregation in the presence of a dispersing additive. *Neftekhimiya*, 2017, vol. 57, no. 1, pp. 49–55. (In Russ.)
- 22. Nebogina N.A., Prozorova I.V., Yudina N.V. Study of changes in the rheological parameters of water-oil emulsions of highly paraffinic oils depending on the water content. *Oil Industry*, 2017, no. 1, pp. 48–50. (In Russ.)
- 23. Meriem-Benziane M., Zahloul H. Rheological behaviors of crude oil in the presence of water. *Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2013, vol. 75, pp. 280–284.
- 24. Saifullin I.Sh., Tetelmin V.V., Yazev V.A. *Physical foundations of oil production*. Dolgoprudny, Intellect Publ., 2013. 327 p. (In Russ.)
- 25. Manzhay V.N., Kulyshkina S.G., Chekantseva L.V., Yashchenko I.G. Composition and structure of high viscosity oils of various fields. *Izvestiya vuzov. Neft i gaz*, 2018, no. 1, pp. 112–118. (In Russ.)

#### Information about the authors

**Liliya 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

**Vladimir N. Manzhay**, Dr. Sc., Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, 4, Academichesky avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. mang@ipc.tsc.ru

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

**Daniil A. Zubarev,** Junior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, 4, Academic avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. zda@ipc.tsc.ru; https://orcid.org//0009-0002-3681-9264

Received: 19.12.2023 Revised: 02.02.2024 Accepted: 21.10.2024 УДК 546.171.5:543.552:546.59 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4858 Шифр специальности ВАК: 1.4.2., 2.10.2

# Вольтамперометрический метод определения гидразина на модифицированном золотыми частицами композитном полимер-углеродном электроде

# С.В. Ковалева<sup>1</sup>, А.В. Коршунов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный педагогический университет, Россия, г. Томск <sup>2</sup>Московский государственный строительный университет, Россия, г. Москва

<sup>™</sup>korshunovav@mgsu.ru

Аннотация. Актуальность. Гидразин и его производные применяются при получении ингибиторов коррозии, лекарственных препаратов, ядохимикатов, красителей, полимеров, компонентов систем производства и запасания энергии, ракетных топлив. Применение гидразиновых топлив обусловлено их высокой теплотворной способностью и образованием экологически безопасных продуктов окисления (азот, вода). Серьёзным недостатком, ограничивающим широкое применение гидразина, является его высокая токсичность. В связи с этим разработка новых и совершенствование существующих методов определения гидразина и его соединений в объектах окружающей среды, технологических и биологических средах является актуальной задачей. Цель: установить возможность вольтамперометрического определения гидразина в растворах с использованием композитного полимер-углеродного электрода, модифицированного частицами золота. Объекты: растворы солей гидразина; водные растворы кислот, щелочей и солей. Методы: вольтамперометрия постоянного тока, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, расчетное моделирование ионно-молекулярных равновесий. Результаты. Окисление гидразина в растворах N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,1 M KNO<sub>3</sub> на композитном полимер-углеродном электроде, модифицированном частицами золота, в условиях вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала протекает при потенциалах E>0,3 В (х. с. э.) с выраженным максимумом тока анодного окисления в области 0,5...0,9 В. Установлено, что замедленной стадией процесса является одноэлектронный перенос; реакция имеет первый порядок по гидразину, является необратимой и контролируется диффузией субстрата к поверхности электрода. По результатам анализа зависимости величины тока окисления гидразина на модифицированном электроде от условий вольтамперометрии (концентрация раствора, скорость развертки потенциалов, pH) предложен метод определения гидразина в растворах. Оптимальными являются следующие условия регистрации вольтамперограмм: деаэрированный азотом фоновый электролит 0,1 М KNO<sub>3</sub>, pH=5...7, область потенциалов регистрации аналитического сигнала 0,2...1,0 В, скорость развертки потенциала 50 мВ/с. При этих условиях зависимость величины максимума анодного тока окисления от концентрации гидразина описывается линейными регрессионными уравнениями в интервалах 1.10-5...1.10-4 и 1·10<sup>-4</sup>...1,5·10<sup>-3</sup> М N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (предел обнаружения 2,1·10<sup>-6</sup> М). По сравнению с известными из литературы электродами использованный в работе модифицированный электрод не требует затратной процедуры приготовления и хранения, по своим аналитическим характеристикам предложенный метод не уступает наиболее высокочувствительным электрохимическим методам определения гидразина.

**Ключевые слова:** гидразин, водные растворы солей гидразина, вольтамперометрический метод анализа, частицы золота, полимер-углеродный электрод

Для цитирования: Ковалева С.В., Коршунов А.В. Вольтамперометрический метод определения гидразина на модифицированном золотыми частицами композитном полимер-углеродном электроде // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 142–156. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4858 UDC 546.171.5:543.552:546.59 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4858

# Voltammetric method for determining hydrazine at a composite polymer-carbon electrode modified with gold particles

# S.V. Kovaleva<sup>1</sup>, A.V. Korshunov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk State Pedagogical University, Tomsk, Russian Federation <sup>2</sup>Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russian Federation

<sup>™</sup>korshunovav@mgsu.ru

Abstract. Relevance. Hydrazine and its derivatives are used in the production of corrosion inhibitors, medicines, pesticides, dyes, polymers, components of energy production and storage systems, rocket fuels. The prospect of replacing carbon fuels with hydrazine is associated with its high calorific value and the formation of environmentally friendly oxidation end products (nitrogen, water). A serious disadvantage limiting the widespread use of hydrazine is its high toxicity. When exposed to the human and animal body, hydrazine and its compounds have carcinogenic and mutagenic effects, affect the central nervous system, and cause anemia. In this regard, the development of new and improvement of existing methods for the determination of hydrazine and its compounds in environmental objects, technological and biological environments is an urgent task. Aim. To establish the possibility of voltammetric determining hydrazine in solutions using a composite polymer-carbon electrode modified with gold particles. **Objects.** Solutions of hydrazine salts; aqueous solutions of acids, alkalis and salts. **Meth**ods. DC voltammetry, scanning electron microscopy, X-ray spectral microanalysis, computational modeling of ion-molecular equilibria. *Results.* The oxidation of hydrazine in solutions of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.1 M KNO<sub>3</sub> on a polymer-carbon electrode modified with gold particles under conditions of voltammetry with linear potential sweep proceeds at potentials E>0.3 V (vs. Ag/AgCl/KCl electrode) with a pronounced maximum current of anodic oxidation in the range of 0.5...0.9 V. Hydrazine oxidation on a modified electrode proceeds at low potentials due to the manifestation of the effect of electrocatalysis. It is established that the delayed stage of the electrode process is single-electron transfer. The reaction is of the first order in terms of hydrazine, is irreversible and is controlled by the diffusion of the substrate to the electrode surface. Based on the results of the analysis of the dependence of the maximum value of the hydrazine oxidation current on the modified electrode on the conditions of voltammetry (solution concentration, potential sweep rate, pH), a method for determining hydrazine in solutions is proposed. The following conditions for recording voltammograms are optimal: nitrogen deaerated background electrolyte 0.1 M KNO<sub>3</sub>, pH=5...7, the potential range for recording an analytical signal is 0.2...1.0 V, the potential sweep rate is 50 mV/s. Under these conditions, the dependence of the maximum value of the anodic oxidation current on the hydrazine concentration is described by linear regression equations in the ranges of  $1\cdot10^{-5}\dots1\cdot10^{-4}$  and  $1\cdot10^{-4}\dots1\cdot5\cdot10^{-3}$  M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (the detection of the det tion limit is 2.1·10<sup>-6</sup> M). In comparison with the electrodes known from the literature, the modified electrode used in the work does not require a costly preparation and storage procedure, according to its analytical characteristics, the proposed method is not inferior to the most highly sensitive electrochemical methods for determining hydrazine.

Keywords: hydrazine, aqueous solutions of hydrazine salts, voltammetric analysis, gold particles, polymer-carbon electrode

**For citation:** Kovaleva S.V., Korshunov A.V. Voltammetric method for determining hydrazine at a composite polymer-carbon electrode modified with gold particles. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 142–156. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4858

#### Введение

Гидразин и его производные применяются при получении ингибиторов коррозии, лекарственных препаратов, ядохимикатов, красителей, полимеров, компонентов систем производства и запасания энергии, ракетных топлив [1]. Перспектива замены углеродных топлив гидразином связана с его высокой теплотворной способностью и образованием экологически безопасных конечных продуктов окисления (азот, вода) [2]. Гидразиновые топливные элементы могут эксплуатироваться при относительно низких температурах и давлениях, по энергетической эффективности они превышают водородные топливные элементы [1–3]. Серьёзным недостатком, ограничивающим широкое применение гидразина, является его высокая токсичность [1, 4]. Гидразин относится ко второму классу опасности, его предельно допустимая концентрация (ПДК) в воде объектов водопользования равна 0,01 мг/л [4]. В воздухе населенных мест ПДК гидразингидрата  $N_2H_4$ · $H_2O$  и гидросульфата гидразиния  $N_2H_4$ · $H_2SO_4$  составляет 0,001 мг/м<sup>3</sup>; сброс стоков, содержащих  $N_2H_4$ · $H_2SO_4$ , в водные объекты водопользования, недопустим [4]. Гидразин и его
соединения оказывают на организм человека и животных канцерогенное и мутагенное действие, поражают центральную нервную систему, вызывают анемию [1, 5]. В связи с этим разработка новых и совершенствование существующих методов определения гидразина и его соединений в объектах окружающей среды, технологических и биологических средах является актуальной задачей.

Среди экспрессных чувствительных и недорогих методов определения гидразина можно выделить электрохимические методы, в которых в качестве аналитического сигнала используется ток анодного окисления [1]. Применение наиболее доступных углеродсодержащих электродов для регистрации тока окисления гидразина малоэффективно вследствие высокого перенапряжения процесса и неполного окисления с образованием смеси продуктов. Модифицирование таких электродов частицами металлов и комплексных соединений с каталитическим действием позволяет снизить перенапряжение и увеличить полноту окисления гидразина до азота [3]. Известно, что в щелочной среде гидразин окисляется на платиновых металлах (Rh, Pd, Ir, Pt), серебре и золоте с отдачей четырех электронов и образованием газообразного азота [3]. На электродах из некоторых переходных металлов (Co, Ni, Ru) окисление может отклоняться от стехиометрии и сопровождаться образованием побочных продуктов (H<sub>2</sub>), в кислой среде гидразин также может каталитически разлагаться с образованием аммиака [3]:

# $N_2H_4+xOH^- \rightarrow N_2+(2-0,5x)H_2+xH_2O+xe,$ $2N_2H_4 \rightarrow 2NH_3+N_2+H_2.$

Электрокаталитический эффект, который проявляется при анодном окислении гидразина на благородных металлах, а также близкая к теоретической стехиометрия процесса обусловливают целесообразность применения таких электродов для определения гидразина. Перспективным является создание металлических электродов с развитой поверхностью, а также композиционных электродов, модифицированных высокодисперсными частицами металлов. В работе [6] показано, что создание развитой поверхности золота путем травления Ag-Аи сплава с образованием нанопористой мембраны приводит к снижению перенапряжения и повышению тока окисления гидразина. Начало окисления гидразина в среде фосфатного буферного раствора (pH=8,5) наблюдается при *E*=-0,4 В (нас. к. э.) в отличие от массивного золотого электрода (Е≈-0,2 В), при этом ток окисления возрастает в 15 раз. В условиях хроноамперометрии линейная зависимость тока окисления от концентрации гидразина соблюдается в интервале 0,1...10 мкМ, предел обнаружения составляет 16,7 нМ. Использование биметаллических наночастиц (например, PtCu [7]) позволяет снизить стоимость материалов для изготовления сенсоров, а также повысить чувствительность методики определения гидразина. Данный метод позволяет определять гидразин в режиме хроноамперометрии в интервале концентраций 0,006...17,24 мМ (pH=7,4), предел обнаружения составляет 0,09 мкМ [7].

Композиционные материалы на основе наночастиц золота и различных модификаций углерода (графен, углеродные нанотрубки, сажа [8–13]) могут быть использованы в качестве электроактивного компонента при создании сенсоров для определения гидразина. Например, модифицированные наночастицами Аи в матрице графена электроды в режиме хроноамперометрии (Е=0,17 В) позволяют определять гидразин в среде фосфатного буфера (pH=7,4) в интервале концентраций 0,006...1,7 мМ, определяемый минимум составляет 0,5 мкМ [8]. Иммобилизация наночастиц неблагородных металлов (Си) в матрицу из графена и полиглицина также позволяет получить эффективный электродный материал [14]. При этом электрокаталитический эффект выражается в понижении потенциала начала окисления гидразина на 0,15 В, в режиме амперометрии интервал определяемых концентраций составляет 5...150 мкМ (рН=7), предел обнаружения равен 5,33 мкМ [14]. Модификаторы сложного состава, такие как пористые структуры на основе цеолитов, CoS<sub>2</sub> и частиц Cu, также проявляют высокую каталитическую активность при электроокислении гидразина [15]. Такие электроды позволяют определять гидразин в интервале концентраций 0,001...10 мМ, предел обнаружения составляет 0,276 мкМ [15].

В качестве материала матриц при создании композитных электродов можно использовать оксиды, при этом композитный электроактивный слой формируют на поверхности стеклоуглерода [16-19] или на металлической подложке [20, 21]. Стеклоуглеродный электрод, модифицированный Au/ZnO, позволяется определять гидразин в режиме хроноамперометрии (*E*=0,45 В, х. с. э.; pH=7,4) в интервале концентраций 0,2...200 мкМ [16]. На электроактивном слое из наночастиц Аи и у-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в фосфатном буферном растворе (pH=7) линейная зависимость между током окисления и концентрагидразина проявляется в интервале пией 0,02...11 мкМ, определяемый минимум в условиях хроноамперометрии при Е=0,187 В составляет 6 нМ [17]. Использование композиции наночастиц Аи с оксидом кобальта Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> и окисленным графеном позволяет повысить каталитическую составляющую тока окисления гидразина [18], при этом интервал определяемых концентраций в среде фосфатного буфера (рН=7,2) в условиях хроноам-

перометрии (Е=0,079 В) составляет 10...620 мкМ, определяемый минимум достигает 0,443 мкМ [18]. Использование тройной каталитической системы, состоящей из углеродных трубок, смешанного оксида VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub> и частиц Au, позволяет повысить ток окисления гидразина в ~9 раз, при этом потенциал пика тока смещается в область отрицательных потенциалов более чем на 800 мВ [19]. В условиях вольтамперометрии линейная зависимость величины аналитического сигнала наблюдается в интервале 2,5 мкМ...10 мМ (предел обнаружения 0,5 мкМ) [19]. Применение композитов с нанотрубками из TiO<sub>2</sub> на подложке из титановой фольги, содержащих наночастицы Au размерами 30...40 нм, позволяет определять гидразин (pH=7) в интервале концентраций 0,2...22 мкМ [20]. Создание иерархических наноструктур, содержащих наночастицы Аи в комбинации с нанопластинками NiO на поверхности пористого никеля, позволяет определять гидразин в интервале концентраций 0,2...300 мкМ (рН=7,5; Е=0,55 В), предел обнаружения составляет 0,04 мкМ [21].

Матрицы композитных электродов могут иметь более сложный состав. Введение наночастиц Аи (6...8 нм) в матрицы из наностержневых частиц гидроксиапатита (10...65 нм) позволило повысить чувствительность определения гидразина за счет увеличения адсорбции на поверхности стеклоуглеродного электрода [22]. В условиях амперометрии в фосфатном буферном растворе (pH=7) при E=0,2 В линейная зависимость величины тока окисления гидразина (до 80 мкА) от концентрации наблюдалась в интервале 0,5-1429 мкМ, предел обнаружения составил 0,017 мкМ. На точность определения гидразина не влияют 50-кратный избыток аскорбиновой и мочевой кислот, допамина, а также 500-кратный избыток сульфитов и хлоридов [22]. Частицы Аи, распределенные в модифицированной аминами силикатной матрице на стеклоуглеродной подожке, показывают возможность определения таких токсикантов, как гидразин, сульфит и нитрит [23]. В среде фосфатного буфера (pH=7,2) электрокаталитическое окисление гидразина, сульфита и нитрита наблюдали при 40 мВ, что ниже потенциала его окисления на немодифицированном стеклоуглеродном электроде на 810 мВ [23]. Предел обнаружения гидразина в условиях амперометрии составил 5 нМ, линейность функции тока в этих условиях соблюдалась для интервала концентраций 10 нМ...12 мкМ. Интеркаляция наночастиц Аи в матрицу слоистого гидроксида иттрия также позволяет повысить чувствительность метода [24].

Анализ литературы показал, что доступные, простые в технологическом отношении и малозатратные по времени приготовления варианты электродов для определения гидразина не вполне реализованы. В большинстве случаев процедура приготовления электродов и/или восстановления их активного состояния крайне трудоёмка и включает необходимость получения не только модифицирующих металлических частиц, но и многокомпонентных матриц, а также нанесения электроактивных материалов на токопроводящую подложку. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление возможности вольтамперометрического определения гидразина в растворах с использованием композитного полимер-углеродного электрода, модифицированного частицами золота.

# Материалы и методы исследования

В работе использовали растворы 0,1 М KNO<sub>3</sub>, 0,01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,01 M NaOH, 0,01 M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, которые готовили из реагентов марки «х.ч.» путем растворения в бидистилированной воде. Стандартный раствор соли гидразина хранили в холодильнике, рабочие растворы с концентрациями  $1\cdot 10^{-5}\dots 1,5\cdot 10^{-3}$  М  $N_2H_4\cdot H_2SO_4$  готовили ежедневно разбавлением стандартного. Композитный полимер-углеродный электрод (НПП «Томьаналит», г. Томск) с площадью рабочей поверхности 0,426 см<sup>2</sup> производится по технологии литья под давлением в цилиндрический полимерный корпус, массовое соотношение термостабилизированного полиэтилена высокого давления и технического углерода марки N220 в составе композитной матрицы равно 2,3:1. Модифицирование поверхности электрода частицами золота проводили путём электролиза 0,01 М раствора H[AuCl<sub>4</sub>] при постоянном потенциале -0,1 В в течение 5 мин при перемешивании раствора. С использованием микроскопического контроля модифицированного слоя найдено, что при указанных условиях электролиза на поверхности электрода формируется нерегулярный ансамбль частиц золота. В качестве вспомогательного электрода использовали графитовый стержень с площадью погруженной в раствор поверхности 4,5 см<sup>2</sup>. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод (х. с. э), относительного которого приведены потенциалы в экспериментальной части работы. Для электрохимических измерений использовали трёхэлектродную ячейку с разделенным катодным и анодным пространством. Ячейку и электрод сравнения соединяли при помощи стеклянного электролитического моста, заполненного раствором фонового электролита. Для регистрации постояннотоковых вольтамперных кривых использован полярограф универсальный ПУ-1 в комплексе с двухкоординатным регистрирующим прибором ЛКД-4. Растворы перед регистрацией вольтамперограмм деаэрировали путем пропускания азота высокой чистоты.

#### Результаты и их обсуждение

Модифицирование композитного полимеруглеродного электрода (КПУЭ) приводит к формированию на его поверхности частиц золота в виде агрегатов размерами 5...10 мкм, сгруппированных в скопления размерами до 50 мкм, относительно равномерно распределенные по поверхности композитной подложки (рис. 1, *a*). Размеры отдельных частиц в наблюдаемых агрегатах соответствуют субмикронному диапазону. Результаты рентгеноспектрального микроанализа модифицированного электрода КПУЭ-Аи подтверждают присутствие частиц золота на его поверхности (рис. 1,  $\delta$ ).

Для интерпретации данных вольтамперометрии в водных растворах солей гидразиния необходимо предварительно рассмотреть характерные потенциалы, при которых протекают электродные реакции. Степень окисления азота (-2) в N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>) может как возрастать при отдаче электронов в анодном процессе, так и понижаться при присоединении электронов в катодном процессе в соответствии с уравнениями (данные для щелочной среды) [25]:

 $2NH_2OH+2e=N_2H_4+2OH^-, E^\circ=0,73 B$  (1)

O <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O+4e=4OH <sup>-</sup> ,	<i>E</i> °=0,401 B	(2)
$N_2H_4+4H_2O+2e=2NH_4OH+2OH^-,$	<i>E</i> °=0,1 B	(3)
N <sub>2</sub> +8H <sub>2</sub> O+6e=2NH <sub>4</sub> OH,	<i>E</i> °=–0,74 B	(4)
$2H_2O+2e=H_2+2OH^-$ ,	<i>E</i> °=–0,828 B	(5)

 $N_2 + 4H_2O + 4e = N_2H_4 + 4OH^-, \qquad E^\circ = -1,16 B$  (6)

 $N_2 + 4H_2O + 2e = 2NH_2OH.$   $E^\circ = -3,04 B$  (7)

Из сопоставления расчетных диаграмм *E*–lg*a* (рис. 2) для водных растворов (pH=7) солей гидразиния следует, что при одновременном присутствии в окислительно-восстановительной системе трёх (N<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>OH/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (рис. 2, *a*) и четырёх (N<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>OH/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (рис. 2, *б*) равновесных форм с различными степенями окисления азота потенциалы катодного и анодного процессов поразному соотносятся с потенциалами разложения воды. При протекании в системе полуреакции анодного окисления N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> $\rightarrow$ NH<sub>2</sub>OH (1) и полуреакции катодного восстановления (3) термодинамически более вероятным является электролитическое разложение воды с выделением водорода и кислорода по уравнениям (2) и (5) (рис. 2, *a*).

Если в системе присутствует аммиак (соли аммония), термодинамически возможными становятся электродные реакции (3) и (4), которые при pH=7 могут стать преобладающими в сравнении с процессом разложения воды (рис. 2, б). Вместе с тем на практике реакции (2) и (4) протекают с достаточно высокими перенапряжениями (в частности, на графитовых и золотых электродах), вследствие чего при электролизе растворов солей гидразиния более вероятной будет являться анодная реакция (6), которая будет протекать при более низких потенциалах, чем реакция выделения кислорода. Катодная реакция (7) с участием молекулярного азота маловероятна, более вероятными в условиях эксперимента являются реакции восстановления гидразина до аммиака (3) и образование водорода при отрицательных потенциалах (5). Особенностью процессов анодного окисления на электродах, модифицированных частицами золота, является образование метастабильных (гидр)оксидов золота (медиаторов окисления) с высокой окислительной активностью в области потенциалов ~0,2 В (х. с. э.) [26].



**Рис. 1.** Микрофотография (а) поверхности композитного полимер-углеродного электрода, модифицированного частицами золота и (б) фрагмент рентгеновского спектра участка поверхности электрода, содержащего осажденные частицы Аи

*Fig. 1.* Microphotograph of (a) the surface of a composite polymer-carbon electrode modified with gold particles and (b) fragment of the X-ray spectrum of the electrode surface area containing deposited Au particles



**Рис. 2.** Расчетные диаграммы «логарифм активности – потенциал» для окислительно-восстановительных равновесий в системе N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, учитывающие совместное присутствие (а) трёх и (б) четырёх ионномолекулярных форм с различными степенями окисления азота ([N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]=0,001 M, t=25 °C, pH=3)

Fig. 2. Calculated diagrams «logarithm of activity – potential» for redox equilibria in the  $N_2$ - $H_2O$  system, assuming the combined presence of (a) three and (b) four ion-molecular forms with different nitrogen oxidation numbers ( $[N_2H_4]$ =0.001 M, t=25 °C, pH=7)

Эти промежуточные соединения на поверхности частиц Au способствуют проявлению каталитического эффекта, заключающегося в снижении потенциалов и повышении тока окисления частиц субстрата (деполяризатора) из раствора. Таким образом, при анодной развертке потенциалов в условиях вольтамперометрии следует ожидать появление на вольтамперограммах максимума тока окисления гидразина (ионов гидразиния) в соответствии с реакцией (8) (рис. 2,  $\delta$ ).

Регистрация вольтамперных кривых с использованием немодифицированного углеродсодержащего электрода, а также электрода, модифицированного частицами золота КПУЭ-Аи, показала, что в деаэрированном растворе 0,1 М КNO3 в интервале потенциалов E=0,0...1,1 В (х. с. э.) возрастание тока за счет протекания электродных процессов не наблюдается (рис. 3). Повышение анодного тока при более высоких потенциалах соответствует протеканию процесса окисления воды с образованием кислорода по реакции (2). Следовательно, в достаточно широкой области положительных потенциалов компоненты раствора не принимают участия в процессе обмена электронами с поверхностью поляризуемого электрода, что позволяет использовать нейтральные растворы KNO<sub>3</sub> в качестве фонового электролита при изучении электроокисления гидразина без мешающего влияния на результаты электрохимических измерений. Незначительные подъёмы тока в области потенциалов 0,1...0,2 В на анодной и катодной ветвях вольтамперограмм свидетельствуют о формировании на поверхности частиц золота метастабильных окисленных слоев при поляризации в направлении положительных потенциалов и их восстановлении при обратной развёртке потенциалов [26, 27] (рис. 3). Образование этих метастабильных соединений способствует понижению потенциалов и повышению тока анодного окисления субстрата, что, в свою очередь, повышает чувствительность аналитической методики.

Регистрация анодных вольтамперограмм с использованием модифицированного электрода КПУЭ-Аи В растворах сульфата гидразиния N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показала, что в области потенциалов 0,6...0,9 В (х. с. э.) на вольтамперограмме наблюдается выраженный максимум анодного тока, соответствующий процессу окисления гидразина (рис. 3). В отличие от модифицированного электрода, анодный процесс на немодифицированном электроде слабо выражен и протекает при более положительных потенциалах. В соответствии с анализом возможных окислительно-восстановительных реакций в исследуемой системе окисление гидразина с образованием азота (6) должно протекать в широком интервале потенциалов, включая область отрицательных потенциалов (рис. 2). Этот эффект должен выражаться в непрерывном подъеме анодного тока на вольтамперограммах в исследуемом интервале потенциалов. Вместе с тем процесс начинается при положительных потенциалах Е>0,3 В (рис. 3), что связано с перенапряжением процесса окисления гидразина с образованием молекулярного азота (рис. 2).



Влияние внешних условий на параметры аналитического сигнала (потенциал максимума  $E_{\rm п}$ , величина пика тока  $I_{\rm n}$  анодного окисления гидразина) было изучено путем варьирования концентрации соли гидразина, температуры и скорости развёртки потенциалов. На рис. 4, *а* приведены вольтамперограммы модифицированного электрода КПУЭ-Аи в растворах сульфата гидразиния при концентрациях  $10^{-4}...10^{-3}$  М в фоновом электролите 0,1 М KNO<sub>3</sub>. Из результатов измерений следует, что повышение концентрации соли гидразина в растворе сопровождается повышением потенциала максимума анодного тока  $E_{\rm n}$  и ростом тока анодного окисления (рис. 4, табл. 1). Для определения целесообраз-

- Рис. 3. Циклические вольтамперограммы композитного полимер-углеродного электрода (1) в фоновом электролите 0,1 М КNО3, (2) в растворе соли гидразина 6·10<sup>-4</sup> М N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,1 М КNO3 и (3) модифицированного частицами золота электрода в растворе 6·10<sup>-4</sup> М N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,1 М КNO3 (w=50 мB/c; деаэрирование растворов азотом)
- Fig. 3. Cyclic voltammograms of a composite polymercarbon electrode (1) in a background electrolyte 0.1 M KNO3, (2) in a solution of a hydrazine salt 6·10<sup>-4</sup> M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.1 M KNO3 and (3) of an electrode modified with gold particles in a solution of 6·10<sup>-4</sup> M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.1 M KNO3 (w=50 mV/s; solutions were deaerated with nitrogen)

ности использования наблюдаемого тока окисления в аналитических целях были проанализированы зависимости величин прироста анодного тока от прироста концентрации соли гидразина в растворе. Зависимости  $I_n = f(c)$  являются линейными в достаточно широком концентрационном диапазоне соли гидразина в растворе (рис. 4,  $\delta$ ). Для области низких концентраций  $1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-4}$  М указанная зависимость описывается регрессионным уравнением с более высоким угловым коэффициентом, чем при более высоких концентрациях, что свидетельствует о сохранении высокой чувствительности метода при переходе к более разбавленным растворам (табл. 1).



**Рис. 4.** Анодные вольтамперограммы (а) композитного полимер-углеродного электрода, модифицированного частицами золота, в растворах N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,1 M KNO<sub>3</sub> при различных концентрациях соли гидразина: 1) 2·10<sup>-4</sup>; 2) 4·10<sup>-4</sup>; 3) 6·10<sup>-4</sup>; 4) 8·10<sup>-4</sup>; 5) 1·10<sup>-3</sup>; 6) 1,2·10<sup>-3</sup>; 7) 1,5·10<sup>-3</sup> M и (б) зависимости величины пика анодного тока от концентрации в растворах 1) 1·10<sup>-5</sup>...1·10<sup>-4</sup> и 2) 1·10<sup>-4</sup>...1,5·10<sup>-3</sup> M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (w=50 мB/c; деаэрирование растворов азотом)

Fig. 4. Anodic voltammograms (a) of a composite polymer-carbon electrode modified with gold particles in solutions of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.1 M KNO<sub>3</sub> at various concentrations of the hydrazine salt: 1) 2·10<sup>-4</sup>; 2) 4·10<sup>-4</sup>; 3) 6·10<sup>-4</sup>; 4) 8·10<sup>-4</sup>; 5) 1·10<sup>-3</sup>; 6) 1.2·10<sup>-3</sup>; 7) 1.5·10<sup>-3</sup> M and (b) dependences of the peak value of the anode current on the concentration in solutions 1) 1·10<sup>-5</sup>...1·10<sup>-4</sup> and 2) 1·10<sup>-4</sup>...1.5·10<sup>-3</sup> M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (w=50 mV/s; solutions were deaerated with nitrogen)

- **Таблица 1.** Параметры уравнений регрессии, описывающих зависимость величины пика анодного тока окисления гидразина от концентрации модельных растворов N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с использованием композитного полимеруглеродного электрода, модифицированного частицами золота (фоновый раствор 0,1 M KNO<sub>3</sub>, E<sub>H</sub>=0,2 B, E<sub>K</sub>=1,2 B, w=50 мB/c)
- **Table 1.**Parameters of regression equations describing the dependence of the peak value of the anodic oxidation current of<br/>hydrazine on the concentration of model solutions of  $N_2H_4$ · $H_2SO_4$  using a composite polymer-carbon electrode<br/>modified with gold particles (background solution 0.1 M KNO<sub>3</sub>,  $E_i$ =0.2 V,  $E_e$ =1.2 V, w=50 mV/s)

Интервал концентрации <i>c</i> (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), M Concentration interval <i>c</i> (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), M	Уравнение регрессии $I_n=a + b \cdot c$ $(I_n, мкА; c(N_2H_4 \cdot H_2SO_4), M)$ Regression equation $I_p=a + b \cdot c$ $(I_p, \mu A; c(N_2H_4 \cdot H_2SO_4), M)$ $a \qquad b$		Коэффициент детерминации R <sup>2</sup> Coefficient of determination R <sup>2</sup>
$1 \cdot 10^{-5} 1 \cdot 10^{-4}$	0,03 ±0,02	(6,2±0,1)·10 <sup>4</sup>	0,9997
1.10-41,5.10-3	1,88±0,08	(4,54±0,02)·10 <sup>4</sup>	0,9999

Примечание: предел обнаружения гидразина 2,1·10<sup>-6</sup> М. Note: the detection limit of hydrazine is 2.1·10<sup>-6</sup> М.

Из данных регрессионного анализа зависимости величины анодного тока от концентрации соли гидразина в растворе следует (табл. 1), что ток анодного окисления в принятых условиях вольтамперометрии может быть использован в качестве аналитического сигнала для определения концентрации гидразина в растворах. По диапазону определяемых концентраций гидразина предлагаемый в работе метод не уступает наиболее чувствительным электрохимическим методам с дорогостоящими электродами и более трудоемкими методами их приготовления [3, 8–13, 22, 23].

Для определения причины различия параметров зависимостей тока  $I_{\Pi} = f(c)$  для различных концентрационных интервалов (табл. 1) был рассчитан порядок реакции по гидразину с использованием логарифмической зависимости  $\lg I_{\pi} = f(\lg c)$ . Угловой коэффициент логарифмической зависимости для интервала концентраций 1·10<sup>-5</sup>... 1·10<sup>-4</sup> М составляет 0,99, для интервала концентраций 1.10<sup>-4</sup>...  $1,4\cdot10^{-3}$  М – 0,89. Порядок реакции, близкий к единице при низких концентрациях соли гидразина, согласуется с большим угловым коэффициентом регрессии (табл. 1) и свидетельствует о близком к теоретическому приросте тока І<sub>п</sub> при возрастании концентрации в данном интервале. Уменьшение порядка реакции с ростом концентрации соли в растворе согласуется с уменьшением углового коэффициента в уравнении регрессии (табл. 1) и свидетельствует об уменьшении чувствительности отклика прироста аналитического сигнала, причиной чего может являться участие гидразина в побочной химической реакции. Очевидно, что химическая реакция в приэлектродном слое раствора способствует снижению концентрации электроактивных частиц субстрата и приводит к уменьшению доли деполяризатора, участвующего в стадии разрядаионизации.

Для оценки числа электронов, участвующих в электродной реакции, были проанализированы тафелевские участки вольтамперных кривых, величина тока которых соответствовала условию *I*<0,1*I*<sub>п</sub>. Из анализа угловых коэффициентов полулогарифмических зависимостей  $b_a = \partial E / \partial \lg I$  следует, что замедленной является одноэлектронная стадия (b<sub>a</sub>=0,12) при стандартном значении коэффициента переноса а<sub>а</sub>=0,5. Полученное значение коэффициента согласуется с принятым в литературе механизмом анодного окисления гидразина, в соответствии с которым замедленной стадией процесса является одноэлектронный перенос с образованием ион-радикала N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, быстро окисляющегося до азота. Следовательно, состав и структура поверхности использованного в работе электрода, а также его электрохимические характеристики не приводят к изменению формально-кинетических параметров процесса окисления гидразина и не снижают эффективность использования модифицированного электрода КПУЭ-Аи в аналитической практике.

С целью установления влияния условий регистрации вольтамперограмм на параметры электродного процесса было изучено влияние скорости развертки потенциалов на величины I<sub>п</sub> и E<sub>п</sub> пика анодного окисления гидразина (рис. 5, а). Линейная зависимость величины пика тока І<sub>п</sub> от квадратного корня из скорости развертки потенциала  $I_{\Pi} = f(w^{1/2})$ свидетельствует о замедленной диффузии деполяризатора к поверхности электрода (рис. 5, б). Убывающая зависимость отношения  $I_{II}/w^{1/2}$  от скорости развертки (рис. 5, б) свидетельствует о наличии химической реакции, протекающей совместно со стадией разряда, что согласуется с уменьшением кажущегося порядка электродной реакции по гидразину, зафиксированным в растворах с относительно высокой концентрацией соли гидразина. Зависимость потенциала пика анодного окисления  $E_{\rm n}$  от концентрации соли гидразина (рис. 4, *a*), а также линейные зависимости  $E_{\Pi}$  и lg $I_{\Pi}$  от логарифма скорости развертки свидетельствуют о необратимости процесса окисления гидразина (рис. 5, а, в). Таким образом, использование растворов с концентрацией соли гидразина, превышающей ~1,5·10<sup>-3</sup> М, нецелесообразно в условиях вольтамперометрического метода определения вследствие усиления влияния побочной химической реакции на величину аналитического сигнала.

Соединения гидразина при нагревании могут подвергаться разложению, что может привести к повышению погрешности определения концентрации гидразина. Для определения влияния температуры на параметры процесса анодного окисления гидразина была проведена регистрация величины анодного тока  $I_{\rm n}$  на электроде КПУЭ-Аи в растворах соли гидразина в интервале температур 25...45 °С. Из анализа вольтамперометрических данных следует (рис. 6, а), что форма вольтамперной кривой практически не зависит от температуры, величина тока окисления гидразина увеличивается с ростом температуры. Зависимость тока I<sub>п</sub> от температуры удовлетворительно линеаризуется в координатах уравнения Аррениуса (рис. 6, б). Рассчитанные температурные коэффициенты для 6·10<sup>-4</sup> М и 8·10<sup>-5</sup> М гидразина составляют соответственно 1,17 и 3,43 %/К, что подтверждает выводы о диффузионной природе тока пика, сделанные на основе анализа зависимостей параметров процесса от скорости развертки потенциалов (рис. 5). Снижение температурного коэффициента скорости электродного процесса при повышении концентрации раствора соли гидразина (рис. 6, б) является косвенным подтверждением повышения роли побочной химической реакции, приводящей к изменению концентрации гидразина в приэлектродном слое раствора и повышающей погрешность метода при концентрациях *c*(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)>1,5·10<sup>-3</sup> M.

Важным обстоятельством с точки зрения интерпретации анодного пика на вольтамперной кривой является возможность присутствия гидразина в растворах в виде двух равновесных ионномолекулярных форм  $N_2H_4$  и  $N_2H_5^+$  в зависимости от рН раствора. Для установления зависимости величины аналитического сигнала от соотношения этих форм в растворах была проведена регистрация вольтамперограмм в растворе  $4 \cdot 10^{-4}$  M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в диапазоне pH=2...10. Из данных вольтамперометрии следует, что величина анодного тока І<sub>п</sub> зависит от рН немонотонно: в интервале рН 7...10 величина анодного тока уменьшается практически до фоновых значений; в интервале pH=3...7 ток практически не зависит от рН; в кислой среде с pH<3 анодный ток резко возрастает (рис. 7, *a*). Оценку соответствия данных вольтамперометрии содержанию той или иной формы гидразина в растворе проводили путем расчета равновесных активностей этих форм с использованием системы уравнений:

$$N_2H_4+H_3O^+ \leftrightarrows N_2H_5^++H_2O,$$
  
 $N_2H_4+H_2O \leftrightarrows N_2H_5^++OH^-.$ 



**Рис. 5.** Анодные вольтамперограммы (а) композитного полимер-углеродного электрода, модифицированного частицами золота, в растворе 6·10<sup>-4</sup> M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,1 M KNO<sub>3</sub> при различных значениях скорости развертки (w) потенциала: 1) 10, 2) 20, 3) 40, 4) 80, 5) 100 мB/с, и зависимости (б, в) величин тока и потенциала пика от функций скорости развертки потенциала

*Fig. 5.* Anodic voltammograms (a) of a composite polymer-carbon electrode modified with gold particles in a solution of 6·10<sup>-4</sup> M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.1 M KNO<sub>3</sub> at different values of the potential sweep rate (w): 1) 10, 2) 20, 3) 40, 4) 80, 5) 100 mV/s, and the dependence (b, c) of the current and peak potential values on the functions of the potential sweep rate

Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2024. Т. 335. № 11. С. 142–156 Ковалева С.В., Коршунов А.В. Вольтамперометрический метод определения гидразина на модифицированном ...



- **Рис. 6.** Анодные вольтамперограммы (а) композитного полимер-углеродного электрода, модифицированного частицами золота, в растворе 6·10<sup>-4</sup> М N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,1 М KNO<sub>3</sub> при различных температурах: 1) 26, 2) 29, 3) 35, 4) 40, 5) 46 °C, и (б) зависимости логарифма пика тока от обратной температуры для концентрационных диапазонов 1) 1·10<sup>-5</sup>...1·10<sup>-4</sup> и 2) 1·10<sup>-4</sup>...1,5·10<sup>-3</sup> М N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (w=50 мB/c; деаэрирование растворов азотом)
- *Fig. 6.* Anodic voltammograms (a) of a composite polymer-carbon electrode modified with gold particles in a solution of 6·10<sup>-4</sup> M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.1 M KNO<sub>3</sub> at various temperatures: 1) 26, 2) 29, 3) 35, 4) 40, 5) 46 °C, and (b) the dependences of the logarithm of the current peak on the reverse temperature for the concentration ranges 1) 1·10<sup>-5</sup>...1·10<sup>-4</sup> and 2) 1·10<sup>-4</sup> ...1.5·10<sup>-3</sup> M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (w=50 mV/s; deaeration of solutions with nitrogen)





**Fig. 7.** Dependence (a) of the maximum anode current of a composite polymer-carbon electrode modified with gold particles in a deaerated solution of  $4 \cdot 10^{-4}$  M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.1 M KNO<sub>3</sub> on pH (w=50 mV/s), (b) the calculated content of equilibrium ion-molecular forms of hydrazine in 0.001 M solution at different pH and (c) the calculated diagram «logarithm of activity – potential» for redox equilibria in the N<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system, taking into account the combined presence of three ionic molecular forms with different oxidation numbers of nitrogen ([N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]=0.001 M, t=25 °C, pH=3) Величину константы для иона гидразиния N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> при 25 °C можно представить следующим образом [4]:

$$K_{\rm a} = \frac{a(N_2H_4)\cdot a(H^+)}{a(N_2H_5^+)}, \ pK_{\rm a} = 8,23.$$
 (8)

Из уравнения (8) следует выражение для соотношения активностей  $N_2H_4$  и  $N_2{H_5}^+$  в растворе:

$$\frac{a(N_2H_5^+)}{a(N_2H_4)} = 10^{pK_a - pH}$$

Учитывая, что сумма активностей двух форм равна единице (или 100 %), можно вычислить содержание  $N_2H_4$  и  $N_2H_5^+$  в растворе:

$$a(N_2H_5^+) = \frac{1}{1+10^{pH-pK_a}},$$
  
$$a(N_2H_4) = \frac{1}{1+10^{pK_a-pH}}.$$

Результаты расчетов соотношения мольных долей двух форм гидразина в растворе в зависимости от рН представлены на рис. 7, б. Из сопоставления расчетного содержания форм  $N_2H_4$  и  $N_2H_5^+$  в растворе с данными вольтамперометрии (рис. 7, а) видно, что величина пика тока напрямую не коррелирует с содержанием молекулярной или ионной форм гидразина в растворе. Относительно постоянное значение анодного тока  $I_{\rm II}$  при pH=3...7 не согласуется с существенным уменьшением доли ионной формы N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> или повышением доли молекулярной формы N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в этом интервале pH (рис. 7, б). Отсюда не совсем ясно, какая именно форма участвует в электродном процессе в рассматриваемом интервале рН. В реакции разряда могут участвовать как обе формы, так и одна из форм, преимущественно присутствующая в приэлектродном слое раствора вследствие несовпадения рН в объёме раствора и в поверхностном слое. Понижение тока  $I_{\rm II}$  при pH>7 может быть связано с каталитическим разложением гидразина на золоте с образованием азота и водорода. Маловероятно, что присутствие протонированной формы N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> при pH<3 приводит к существенному возрастанию тока окисления, поскольку в ряде работ указывается на её меньшую активность в процессе анодного окисления по сравнению с молекулярной формой. Причина резкого возрастания анодного тока в кислой среде может быть выявлена путем сравнения потенциалов окисления гидразина и воды. Из расчетной диаграммы (рис. 7, в) следует, что при уменьшении рН раствора потенциал гидразина сильнее смещается в положительную сторону, чем потенциал окисления воды с образованием кислорода (рис. 2). Следовательно, повышение кислотности анализируемого раствора нецелесообразно, поскольку будет приводить к увеличению погрешности определения гидразина вследствие повышения влияния реакции (2) образования кислорода на величину регистрируемого анодного тока.

Оценку метрологических показателей предложенного метода определения гидразина на модифицированном электроде КПУЭ-Аи проводили в модельных растворах гидросульфата гидразиния с использованием метода «введено-найдено». Первоначально в ячейку вносили 25 мл нейтрального фонового электролита 0,1 М КNO<sub>3</sub>, деаэрировали током азота И регистрировали его интервале потенциалов вольтамперограмму В 0,2...1,0 В со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с. Затем в раствор при помощи микродозатора последовательно вводили порции стандартного раствора  $1 \cdot 10^{-2}$  М N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, после каждой добавки деаэрировали раствор и регистрировали вольтамперограмму при тех же параметрах эксперимента. Регистрацию вольтамперограмм и измерение пика анодного тока окисления каждой проводили добавки. трижды для Статистическую обработку результатов, вычисление предела обнаружения и определяемого минимума проводили по стандартным методикам Результаты определения [28]. концентрации гидразина в модельных растворах приведены в табл. 2.

Таблица 2.	Результаты	определения	гидразина	в рас-
	творах по м	етоду добаво	к (Vфон=25 .	мл; ин-
	тервал поте	нииалов 0,21	,0 B; w=50 л	1B/c)

Table 2.	Results of hydrazine determination in solutions
	by the additive method ( $V_{bckgr}$ =25 ml; potential
	range 0.21.0 V; w=50 mV/s)

Введено N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , <i>c</i> ·10 <sup>4</sup> M Added N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , <i>c</i> ·10 <sup>4</sup> M	Найдено N2H4·H2SO4, <i>c</i> ·10 <sup>4</sup> M Found N2H4·H2SO4, <i>c</i> ·10 <sup>4</sup> M
0,10	0,10±0,03
0,50	0,50±0,02
1,00	1,01±0,02
2,00	2,01±0,02
4,00	3,58±0,03
6,00	5,01±0,02
8,00	8,01±0,02
10,00	10,02±0,03
Π	21106 M

Примечание: предел обнаружения 2,1.10-6 М; определяемый минимум 6,3.10-6 М.

Note: detection limit is 2.1.10<sup>-6</sup> M; detectable minimum is  $6.3 \cdot 10^{-6}$  M.

Из анализа данных табл. 2 следует, что полученные результаты характеризуются удовлетворительными показателями правильности измерений, предлагаемый метод может быть рекомендован для совершенствования существующих и разработки новых методов определения гидразина. По диапазону определяемых концентраций гидразина метод не уступает описанным в литературе чувствительным методам с применением дорогостоящих и ресурсозатратных в изготовлении электродов.

# Выводы

- 1. Окисление гидразина В растворах N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,1 M KNO<sub>3</sub> на модифицированном частицами золота полимер-углеродном электроде в условиях вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала протекает при потенциалах E > 0,3 В (х. с. э.) с выраженным максимумом тока анодного окисления в области 0,5...0,9 В. Окисление гидразина на модифицированном электроде протекает при низких потенциалах вследствие проявления эффекта электрокатализа. Установлено, что замедленной стадией электродного процесса является одноэлектронный перенос; реакция имеет первый порядок по гидразину, является необратимой и контролируется диффузией субстрата к поверхности электрода. В растворах с концентрацией соли гидразина выше 1,5 мМ возрастает влияние побочной химической реакции на электродный процесс. Интерпретация вольтамперометрических данных проведена с использованием моделирующих расчетов.
- 2. По результатам анализа зависимости величины максимума тока окисления гидразина на моди-

фицированном электроде от условий вольтамперометрии (концентрация раствора, скорость развертки потенциалов, pH) предложен метод определения гидразина в растворах. Оптимальными являются следующие условия регистрации вольтамперограмм: деаэрированный азотом фоновый электролит 0,1 М КNO<sub>3</sub>, pH=5...7, область потенциалов регистрации аналитического сигнала 0,2...1,0 В, скорость развертки потенциала 50 мВ/с. При этих условиях зависимость величины максимума анодного тока окисления от концентрации гидразина описывается линейными регрессионными уравнениями в интервалах 1.10<sup>-5</sup>...1.10<sup>-4</sup> и 1.10<sup>-4</sup>...1,5.10<sup>-3</sup> М N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (предел обнаружения 2,1.10<sup>-6</sup> М). По сравнению с известными из литературы электродами использованный в работе модифицированный электрод не требует затратной процедуры приготовления и хранения, по своим аналитическим характеристикам предложенный метод не уступает чувствительным электрохимическим методам определения гидразина.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rothgery E.F. Hydrazine and its derivatives // Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 5<sup>th</sup> ed. Hoboken; NJ: John Wiley & Sons, 2005. Vol. 13. P. 562–607.
- Carbon-free fuels for direct liquid-feed fuel cells: anodic electrocatalysts and influence of the experimental conditions on the reaction kinetics and mechanisms / E.A. Vorms, A.G. Oshchepkov, A. Bonnefont, E.R. Savinova, M. Chatenet // Applied Catalysis B: Environment and Energy. – 2024. – Vol. 345. – 123676 (1–19). DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.123676.
- Trends in catalysis and catalyst cost effectiveness for N2H4 fuel cells and sensors: a Rotating Disk Electrode (RDE) study / D.A. Finkelstein, R. Imbeault, S. Garbarino, L. Roué, D. Guay // Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120. – P. 4717–4738. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10156.
- 4. Новый справочник химика и технолога. Радиоактивные вещества. Вредные вещества. Гигиенические нормативы / под ред. А.В. Москвина, В.В. Семёнова, В.Ф. Теплых. СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 1142 с.
- Choudhary G., Hansen H. Human health perspective on environmental exposure to hydrazines: a review // Chemosphere. 1998. – Vol. 37. – P. 801–843. DOI: 10.1016/s0045-6535(98)00088-5.
- Effective and rapid electrochemical detection of hydrazine by nanoporous gold / X. Yan, F. Meng, S. Cui, J. Liu, J. Gu, Z. Zou // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2011. – Vol. 661. – P. 44–48. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.07.011.
- Chiani E., Azizi S.N., Ghasemi S. Superior electrocatalyst based on mesoporous silica nanoparticles/carbon nanotubes modified by platinum-copper bimetallic nanoparticles for amperometric detection of hydrazine // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47. – P. 20087–20102. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.118.
- Fabrication of a gold nanocage/graphene nanoscale platform for electrocatalytic detection of hydrazine / S. Daemi, A.A. Ashkarran, A. Bahari, S. Ghasemi // Sensors and Actuators B. – 2017. – Vol. 245. – P. 55–65. DOI: 10.1016/j.snb.2017.01.137.
- Preparation and characterization of AuNPs/CNTs-ErGO electrochemical sensors for highly sensitive detection of hydrazine / Z. Zhao, Y. Sun, P. Li, W. Zhang, K. Lian, J. Hu, Y. Chen // Talanta. – 2016. – Vol. 158. – P. 283–291. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.05.065.
- A novel and sensitive amperometric hydrazine sensor based on goldnanoparticles decorated graphite nanosheets modified screen printed carbon electrode / C. Karuppiah, S. Palanisamy, S.-M. Chen, S.K. Ramaraj, P. Periakaruppan // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 139. – P. 157–164. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.158.
- A high performance hydrazine electrochemical sensor based on gold nanoparticles/single walled carbon nanohorns composite film / S. Zhao, L. Wang, T. Wang, Q. Han, S. Xu // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 369. – P. 36–42. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.02.013.
- Highly sensitive amperometric hydrazine sensor developed from gold nanoparticles electrodeposited on glassy carbon electrode modified with graphene oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) composite / H.A. Rahman, B. Riza Putra, M. Rafi, R. Heryanto, C. Takai-Yamashita, Y. Ohya, W.T. Wahyuni // Sensors and Materials. – 2023. – Vol. 35. – P. 4177–4202. DOI: 10.18494/SAM4640.
- Localized formation of highly surface-active gold nanoparticle on intrinsic nickel containing carbon black and its scanning electrochemical microscopy interrogation and electrocatalytic oxidation of hydrazine / A.S. Kumar, M. Gandhi, S. Saikrithika, B. Dinesh, S. Shafeeq, V. Ganesh // Electrochimica Acta. 2023. Vol. 443. P. 141937 (1–14). DOI: 10.1016/j.electacta.2023.141937.

- Karim-Nezhad G., Pashazadeh S., Honarmand S. Study on electrochemical behavior of hydrazine at a glassy carbon electrode modified with polymer thin films embedded copper nanoparticles // Iranian Journal of Analytical Chemistry. – 2021. – Vol. 8. – P. 40–49. DOI: 10.30473/ijac.2022.62498.1214.
- Construction of Co-ZIF-derived CoS<sub>2</sub>-Cu hollow heterogeneous nanotube array for the detection of hydrazine in environmental water samples / L. Ou, J. Yang, L. Xu, S. Zhao, X. Xiong, T. Xiao // Environmental Research. – 2024. – Vol. 246. – P. 118177. DOI: 10.1016/j.envres.2024.118177.
- 16. A sensitive and selective amperometric hydrazine sensor based on mesoporous Au/ZnO nanocomposites / A.A. Ismail, F.A. Harraz, M. Faisal, A.M. El-Toni, A. Al-Hajry, M.S. Al-Assiri // Materials and Design. – 2016. – Vol. 109. – P. 530–538. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.07.107.
- 17. You Y., Yang Y., Yang Z. A highly stable nano γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/gold-film modified electrode for electrochemically sensitive sensing to hydrazine // Journal of Solid State Electrochemistry. 2013. Vol. 17. P. 701–706. DOI: 10.1007/s10008-012-1903-4.
- An electrochemical sensing platform of cobalt oxide-gold nanocubes interleaved reduced graphene oxide for the selective determination of hydrazine / M.M. Shahid, P. Rameshkumar, W.J. Basirunc, U. Wijayantha, W.S. Chiu, P.S. Khiew, N.M. Huang // Electrochimica Acta. - 2018. - Vol. 259. - P. 606-616. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.10.157.
- Karaca S., Koçak S. Fabrication and characterization of enhanced hydrazine electrochemical sensor based on gold nanoparticles decorated on the vanadium oxide, ruthenium oxide nanomaterials, and carbon nanotubes composites // Turkish Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 45. – P. 1210–1223. DOI: 10.3906/kim-2009-58.
- Hosseini M., Momeni M.M., Faraji M. Electro-oxidation of hydrazine on gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> nanotube matrix as a new high active electrode // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2011. – Vol. 335. – P. 199–204. DOI: 10.1016/j.molcata.2010.11.034.
- Hierarchically Au-functionalized derived ultrathin NiO nanosheets for highly sensitive electrochemical hydrazine detection / W. Wang, Z. Zhao, Q. Lei, W. Zhang, P. Li, W. Zhang, S. Zhuiykov, J. Hu // Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 542. – P. 148539 (1–10). DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148539.
- 22. Enhanced electrocatalytic activity of gold nanoparticles on hydroxyapatite nanorods for sensitive hydrazine sensors / G. Bharath, A. Naldoni, K.H. Ramsait, A. Abdel-Wahab, R. Madhu, E. Alsharaeh, N. Ponpandian // Journal of Materials Chemistry A. 2016. Vol. 4. P. 6385–6394. DOI: 10.1039/C6TA01528J.
- 23. Maduraiveeran G., Ramaraj R. Gold nanoparticle-based sensing platform of hydrazine, sulfite, and nitrite for food safety and environmental monitoring // Journal of Analytical Science and Technology. 2017. Vol. 8. P. 14 (1–10). DOI: 10.1186/s40543-017-0113-1.
- Facile preparation of gold nanoparticles anchored on layered yttrium hydroxide by electrochemical methods for enhanced sensing of hydroquinone and catechol / Y. Zhang, X. Du, J. Mao, S. He, Z. Cao // Materials Chemistry and Physics. – 2024. – Vol. 311. – P. 128526 (1–9). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128526.
- 25. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989. 248 с.
- Kovaleva S.V., Aksinenko O.S., Korshunov A.V. Electrooxidation of sulfite ions on a composite carbon-containing electrode modified with submicron gold particles // Journal of Analytical Chemistry. – 2020. – Vol. 75. – P. 1348–1357. DOI: 10.1134/S1061934820080080.
- Au-nanoparticles based sensors for voltammetric determination of glutathione / D.O. Perevezentseva, A.V. Korshunov, E.V. Gorchakov, V.I. Bimatov, I.E. Phedorov // Current Analytical Chemistry. – 2017. – Vol. 13. – P. 225–230. DOI: 10.2174/1573411012666160606175735.
- 28. Doerffel K. Statistik in der analytischen chemie. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990. 256 p.

## Информация об авторах

**Светлана Владимировна Ковалева**, доктор химических наук, профессор кафедры химии и методики обучения химии биолого-химического факультета, Томский государственный педагогический университет, Россия, 634061, г. Томск, ул. Киевская, 60; svetkovaleva@rambler.ru

**Андрей Владимирович Коршунов**, доктор химических наук, профессор кафедры строительного материаловедения, Московский государственный строительный университет, Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; korshunovav@mgsu.ru; https://orcid.org/0000-0002-7585-0953

Поступила в редакцию: 08.10.2024 Поступила после рецензирования: 14.10.2024 Принята к публикации: 21.10.2024

## REFERENCES

- 1. Rothgery E.F. Hydrazine and its derivatives. *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 5<sup>th</sup> ed. Hoboken, NJ, John Wiley & Sons, 2005. Vol. 13, pp. 562–607.
- 2. Vorms E.A., Oshchepkov A.G., Bonnefont A., Savinova E.R., Chatenet M. Carbon-free fuels for direct liquid-feed fuel cells: Anodic electrocatalysts and influence of the experimental conditions on the reaction kinetics and mechanisms. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, vol. 345, pp. 123676 (1–19). DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.123676.
- Finkelstein D.A., Imbeault R., Garbarino S., Roué L., Guay D. Trends in catalysis and catalyst cost effectiveness for N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> fuel cells and sensors: a rotating disk electrode (RDE) study. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, vol. 120, pp. 4717–4738. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10156.

- 4. The new handbook of chemist and technologist. Radioactive substances. Harmful substances. Hygienic standards. Eds. A.V. Moskvin, V.V. Semenov, V.F. Teplykh. St. Petersburg, Professional Publ., 2004. 1142 p. (In Russ.).
- 5. Choudhary G., Hansen H. Human health perspective on environmental exposure to hydrazines: a review. *Chemosphere*, 1998, vol. 37, pp. 801–843. DOI: 10.1016/s0045-6535(98)00088-5.
- 6. Yan X., Meng F., Cui S., Liu J., Gu J., Zou Z. Effective and rapid electrochemical detection of hydrazine by nanoporous gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, vol. 661, pp. 44–48. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.07.011.
- Chiani E., Azizi S. N., Ghasemi S. Superior electrocatalyst based on mesoporous silica nanoparticles/carbon nanotubes modified by platinum-copper bimetallic nanoparticles for amperometric detection of hydrazine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, pp. 20087–20102. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.118.
- 8. Daemi S., Ashkarran A.A., Bahari A., Ghasemi S. Fabrication of a gold nanocage/graphene nanoscale platform for electrocatalytic detection of hydrazine. *Sensors and Actuators B*, 2017, vol. 245, pp. 55–65. DOI: 10.1016/j.snb.2017.01.137.
- Zhao Z., Sun Y., Li P., Zhang W., Lian K., Hu J., Chen Y. Preparation and characterization of AuNPs/CNTs-ErGO electrochemical sensors for highly sensitive detection of hydrazine. *Talanta*, 2016, vol. 158, pp. 283–291. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.05.065.
- Karuppiah C., Palanisamy S., Chen S.-M., Ramaraj S.K., Periakaruppan P. A novel and sensitive amperometric hydrazine sensor based on goldnanoparticles decorated graphite nanosheets modified screen printed carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 139, pp. 157–164. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.158.
- Zhao S., Wang L., Wang T., Han Q., Xu S. A high performance hydrazine electrochemical sensor based on gold nanoparticles/single walled carbon nanohorns composite film. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 369, pp. 36–42. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.02.013.
- Rahman H.A., Putra B.R., Rafi M., Heryanto R., Takai-Yamashita C., Ohya Y., Wahyuni W.T. Highly sensitive amperometric hydrazine sensor developed from gold nanoparticles electrodeposited on glassy carbon electrode modified with graphene oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) composite. *Sensors and Materials*, 2023, vol. 35, pp. 4177–4202. DOI: 10.18494/SAM4640.
- Kumar A.S., Gandhi M., Saikrithika S., Dinesh B., Shafeeq S., Ganesh V. Localized formation of highly surface-active gold nanoparticle on intrinsic nickel containing carbon black and its scanning electrochemical microscopy interrogation and electrocatalytic oxidation of hydrazine. *Electrochimica Acta*, 2023, vol. 443, pp. 141937 (1–14). DOI: 10.1016/j.electacta.2023.141937.
- Karim-Nezhad G., Pashazadeh S., Honarmand S. Study on electrochemical behavior of hydrazine at a glassy carbon electrode modified with polymer thin films embedded copper nanoparticles. *Iranian Journal of Analytical Chemistry*, 2021, vol. 8, pp. 40–49. DOI: 10.30473/ijac.2022.62498.1214.
- Ou L., Yang J., Xu L., Zhao S., Xiong X., Xiao T. Construction of Co-ZIF-derived CoS<sub>2</sub>-Cu hollow heterogeneous nanotube array for the detection of hydrazine in environmental water samples. *Environmental Research*, 2024, vol. 246, pp. 118177. DOI: 10.1016/j.envres.2024.118177.
- Ismail A.A., Harraz F.A., Faisal M., El-Toni A.M., Al-Hajry A., Al-Assiri M.S. A sensitive and selective amperometric hydrazine sensor based on mesoporous Au/ZnO nanocomposites. *Materials and Design*, 2016, vol. 109, pp. 530–538. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.07.107.
- 17. You Y., Yang Y., Yang Z. A highly stable nano γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/gold-film modified electrode for electrochemically sensitive sensing to hydrazine. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, vol. 17, pp. 701–706. DOI: 10.1007/s10008-012-1903-4.
- Shahid M.M., Rameshkumar P., Basirunc W.J., Wijayantha U., Chiu W.S., Khiew P.S., Huang N.M. An electrochemical sensing platform of cobalt oxide-gold nanocubes interleaved reduced graphene oxide for the selective determination of hydrazine. *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 259, pp. 606–616. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.10.157.
- 19. Karaca S., Koçak S. Fabrication and characterization of enhanced hydrazine electrochemical sensor based on gold nanoparticles decorated on the vanadium oxide, ruthenium oxide nanomaterials, and carbon nanotubes composites. *Turkish Journal of Chemistry*, 2021, vol. 45, pp. 1210–1223. DOI: 10.3906/kim-2009-58.
- Hosseini M., Momeni M.M., Faraji M. Electro-oxidation of hydrazine on gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> nanotube matrix as a new high active electrode. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, vol. 335, pp. 199–204. DOI: 10.1016/j.molcata.2010.11.034.
- Wang W., Zhao Z., Lei Q., Zhang W., Li P., Zhang W., Zhuiykov S., Hu J. Hierarchically Au-functionalized derived ultrathin NiO nanosheets for highly sensitive electrochemical hydrazine detection. *Applied Surface Science*, 2021, vol. 542, pp. 148539 (1–10). DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148539.
- 22. Bharath G., Naldoni A., Ramsait K.H., Abdel-Wahab A., Madhu R., Alsharaeh E., Ponpandian N. Enhanced electrocatalytic activity of gold nanoparticles on hydroxyapatite nanorods for sensitive hydrazine sensors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, pp. 6385–6394. DOI: 10.1039/C6TA01528J.
- 23. Maduraiveeran G., Ramaraj R. Gold nanoparticle-based sensing platform of hydrazine, sulfite, and nitrite for food safety and environmental monitoring. *Journal of Analytical Science and Technology*, 2017, vol. 8, pp. 14 (1–10). DOI: 10.1186/s40543-017-0113-1.
- Zhang Y., Du X., Mao J., He S., Cao Z. Facile preparation of gold nanoparticles anchored on layered yttrium hydroxide by electrochemical methods for enhanced sensing of hydroquinone and catechol. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, vol. 311, pp. 128526 (1–9). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128526.
- 25. Turyan Ya.I. Redox reactions and potentials in analytical chemistry. Moscow, Khimiya, 1989. 248 p. (In Russ.).
- Kovaleva S.V., Aksinenko O.S., Korshunov A.V. Electrooxidation of sulfite ions on a composite carbon-containing electrode modified with submicron gold particles. *Journal of Analytical Chemistry*, 2020, vol. 75, pp. 1348–1357. DOI: 10.1134/S1061934820080080.

- Perevezentseva D.O., Korshunov A.V., Gorchakov E.V., Bimatov V.I., Phedorov I.E. Au-nanoparticles based sensors for voltammetric determination of glutathione. *Current Analytical Chemistry*, 2017, vol. 13, pp. 225–230. DOI: 10.2174/1573411012666160606175735.
- 28. Doerffel K. Statistics in analytical chemistry. Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990. 256 p. (In Germ.)

#### Information about the authors

**Svetlana V. Kovaleva**, Dr. Sc., Professor, Tomsk State Pedagogical University, 60, Kievskaya street, Tomsk, 634061, Russian Federation. svetkovaleva@rambler.ru

**Andrey V. Korshunov**, Dr. Sc., Professor, Moscow State University of Civil Engineering, 26, Yaroslavskoe highway, Moscow, 129337, Russian Federation; korshunovav@mgsu.ru; https://orcid.org/0000-0002-7585-0953

Received: 08.10.2024 Revised: 14.10.2024 Accepted: 21.10.2024 УДК 621.311.1 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4817 Шифр специальности ВАК: 2.4.3

# О влиянии внешней электрической сети на параметры режима узла нагрузки

# Н.Л. Бацева<sup>⊠</sup>, А.К. Жуйков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

<sup>™</sup>batsevan@tpu.ru

Аннотация. Актуальность. Одним из наиболее перспективных способов определения статических характеристик нагрузки по напряжению, отражающих зависимость активной и реактивной мощностей нагрузки от напряжения в узле нагрузки, является пассивный эксперимент, при проведении которого становится заметной реакция внешней по отношению к узлу нагрузки электрической сети. В настоящее время исследовательская задача оценки степени влияния реакции сети на параметры режима до конца не решена, что значительно усложняет процедуру статистической обработки результатов пассивного эксперимента. По этой причине анализ влияния реакции сети на режимные параметры, а также выявление способов уменьшения такого влияния являются актуальными задачами. Цель. Количественная оценка влияния реакции сети производится с помощью коэффициентов реакции сети по активной и реактивной мощностям, поэтому целью статьи является анализ изменения величины коэффициентов реакции сети в зависимости от параметров схемы и режима, что позволит выявить способы уменьшения влияния реакции сети. Методы. Для анализа использованы преобразования матрицы Якоби с представлением параметров режима и сетевых элементов в виде комплексных чисел. Результаты. Получены аналитические выражения, отражающие зависимости коэффициентов реакции сети по активной и реактивной мощностям нагрузки от схемных и режимных параметров в общем случае. Выводы. На основании полученных аналитических и графических зависимостей определены мероприятия по снижению влияния реакции сети на режимные параметры узла нагрузки, полученные в пассивном эксперименте. Продемонстрировано, что увеличение электрического сопротивления между узлами питания и подключения нагрузки приводит к увеличению влияния реакции сети, как по активной, так и по реактивной мощности. Предложен практический метод расчёта величины реакции сети. Определены дальнейшие направления по повышению точности оценивания влияния реакции сети с использованием текущих параметров электрического режима и схемы.

**Ключевые слова:** статические характеристики нагрузки по напряжению, пассивный эксперимент, коэффициенты реакции сети, обратная матрица Якоби, параметры схемы и режима

**Для цитирования:** Бацева Н.Л., Жуйков А.К. О влиянии внешней электрической сети на параметры режима узла нагрузки // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 157–169. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4817

UDC 621.311.1 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4817

# External electric grid impact on mode parameters at a load node

# N.L. Batseva<sup>™</sup>, A.K. Zhuykov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

<sup>™</sup>batsevan@tpu.ru

**Abstract.** *Relevance.* A passive experiment is one of the advanced techniques for a static load voltage characteristic identification. External electric grid impact on mode parameters at a load node – a grid response – sophisticates the statistical processing of passive experiment results significantly. For this reason, the analysis of a grid response impact and detection of its

reduction are relevant problems. *Aim.* Quantitative evaluation of a grid response impact is produced by grid response active and reactive power coefficients; therefore the aim of this paper is to analyze the variance of grid response coefficients in relation on scheme and mode parameters. This allows finding techniques of reducing a grid response impact. *Methods.* Transformations of the Jacobi matrix, when scheme and mode parameters are formed as complex numbers. *Results.* The authors have proposed the analytic expressions, reproducing dependences of grid response coefficients on scheme and mode parameters in general variants. *Conclusions.* Based on the analytic and schematic dependencies the authors determined the measures for reducing a grid response impact. It is demonstrated that with increase in the impedance among power and load nodes, a grid response impact. The perspective trends for improving accuracy in identifying a grid response impact using current mode and scheme parameters are defined.

**Keywords:** static load voltage characteristics, passive experiment, grid response coefficients, inverse Jacobi matrix, mode and scheme parameters

For citation: Batseva N.L., Zhuykov A.K. External electric grid impact on mode parameters at a load node. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 157–169. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4817

#### Введение

Применение результатов пассивного эксперимента для определения статических характеристик нагрузки по напряжению (СХН), несмотря на свою перспективность, связанную с отсутствием вмешательства в текущий режим работы энергосистемы, затруднено. Эти затруднения связаны с несколькими факторами [1–3], главным из которых является влияние внешней электрической сети (реакции сети) на параметры режима в узле нагрузки [4, 5].

На рис. 1 представлен сравнительный анализ статистической обработки результатов пассивного эксперимента при определении СХН для двух случаев: реакция сети практически не проявляется (рис. 1, a); реакция сети искажает эллипс рассеивания, соответствующий измерениям параметров режима в узле нагрузки (рис. 1,  $\delta$ ). Эллипсы рассеивания представлены в координатах ( $\Delta U$ ;  $\Delta P$ ), что соответствует началу координат в точке математического ожидания.

На рис. 1, а эффекта реакции сети не наблюдается, так как изменения нагрузки, которые могли бы вызвать изменение напряжения, обусловленное падением напряжения на сопротивлении связи, минимальны [6, 7]. Такая картина наблюдается в случае отсутствия влияния реакции сети в пассивном эксперименте, а также в случае активного эксперимента, когда нагрузка находится в одном и том же состоянии, а напряжение питающего узла изменяется в максимально широких пределах [8, 9]. Искажение эллипса рассеивания на рис. 1, б обусловлено изменением мощности нагрузки. Такие изменения при проведении пассивного эксперимента часто носят случайный характер [10-13]. Из-за наличия сопротивления между узлом нагрузки и внешней сетью увеличиваются потери напряжения, сопоставимые с изменениями напряжения питающего узла, вызванными не колебаниями нагрузки.



- **Рис. 1.** Влияние реакции сети: а) условия электроснабжения узла нагрузки изменяются сильно, а параметры нагрузки изменяются слабо; б) условия электроснабжения узла нагрузки изменяются слабо, а параметры нагрузки сильно
- *Fig. 1.* Impact of a grid response: a) power supply conditions at a load node change intensely, but load parameters change slightly; b) power supply conditions at a load node change slightly, but load parameters change intensely

Линии *CD*, *C'D'* и *C''D''* соответствуют изменениям нагрузки при постоянных, но различных условиях внешнего электроснабжения. Если бы влияние реакции сети было минимальным, линии проходили бы вертикально [4].

В случае, представленном на рис. 1, *а*, линейная СХН *АВ* практически совпадает с линией регрессии (ЛР). Как показано в [3, 4, 14, 15], именно на основании этой особенности базируется механизм обработки результатов пассивного эксперимента в случае отсутствия или слабого влияния реакции сети: линейная СХН соответствует линии регрессии *P* на *U* в случае активной мощности и *Q* на U – в случае реактивной мощности.

Из-за значительного влияния реакции сети на рис. 1,  $\delta$  эллипс рассеивания изменяется таким образом, что ЛР перестаёт совпадать с линейной СХН *AB*. Из этого следует, что учёт реакции сети предполагает более сложную статистическую обработку, чем простое построение ЛР [4, 14, 15]. Обычно обработка сводится к усреднению телеметрии, относящейся к разным условиям электроснабжения, соответствующим линиям *CD*, *C'D'* и *C''D''* [4].

Предлагаемые в работах [4, 16–19] способы учёта влияния реакции сети позволяют с помощью преобразования измерений и/или параметров распределения измерений, полученных при проведении пассивного эксперимента, учесть влияние реакции сети в итоговой СХН. Однако для использования данных способов необходима количественная оценка влияния реакции сети. В работах [4, 16, 17] такая оценка проводится с помощью постоянных величин – коэффициентов реакции сети по активной  $k_P$  и реактивной  $k_Q$  мощностям нагрузки. Основная проблема с количественной оценкой по коэффициентам заключается в их вычислении и последующем выводе о необходимости учёта влияния реакции сети при вычислении коэффициентов СХН.

Таким образом, для использования методов учёта влияния реакции сети при обработке результатов пассивного эксперимента с целью определения СХН по напряжению актуальной является задача количественной оценки коэффициентов реакции сети. В статье рассматривается случай электроснабжения узла нагрузки от нескольких питающих узлов.

## Материалы и методы Случай электроснабжения узла нагрузки от нескольких питающих узлов

В работах [16, 19] описан простейший случай электроснабжения узла нагрузки, когда нагрузочный узел получает электроэнергию от одного питающего узла и по одной связи. Однако определение коэффициентов реакции сети для реальных схем электроснабжения по этому способу потребует предварительных вычислений, связанных с расчётом эквивалентного сопротивления, возможного питания нагрузки от нескольких узлов, наличия в схеме трансформаторных связей. Кроме того, в схемах замещения реальных энергосистем появится необходимость учёта смешанного характера нагрузки и комплексных сопротивлений сетевых элементов.

На рис. 2 приведена схема электроснабжения узла нагрузки.



**Puc. 2.** Схема электроснабжения узла нагрузки **Fig. 2.** Power supply scheme of a load node

Исследуемая нагрузка с комплексным напряжением <u>U</u> запитана от шин с комплексными напряжениями <u>U</u><sub>1</sub>,<u>U</u><sub>2</sub>,...,<u>U</u><sub>n</sub>, где n – число шин, питающих узел нагрузки. Связи узла нагрузки с питающими узлами представлены комплексными схемами замещения, учитывающими наличие проводимостей на землю: Побразной схемой замещения линий и Г-образной схемой замещения трансформаторов [20, 21].

Из-за реакции сети при изменении комплексной мощности нагрузки  $\underline{S}=P+jQ$  изменятся падения напряжения на *n* связях узла нагрузки с питающими узлами, что приведёт к изменению комплексного напряжения  $\underline{U}$  в узле нагрузки.

Для схемы (рис. 2) напряжение в узле нагрузки U и величина потребляемой мощности <u>S</u> связаны отношением (1) [21]:

$$\underline{S}(\underline{U}) = \sum_{i=1}^{n} \left( \frac{k_{\mathrm{T}i}^{I} \left( \underline{U}_{i} - k_{\mathrm{T}i}^{U} \underline{U} \right)^{*} \underline{U}}{\underline{Z}_{i}^{*}} - \underline{Y}_{i}^{*} \underline{U}^{*} \underline{U} \right) =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \left( \frac{k_{\mathrm{T}i}^{I} \underline{U}_{i}^{*} \underline{U} - k_{\mathrm{T}i}^{I} k_{\mathrm{T}i}^{U} U^{2}}{R_{i} - j X_{i}} - \left( G_{i} + j B_{i} \right) U^{2} \right), \quad (1)$$

где знак \* – комплексное сопряжение;  $k_{Ti}^U$  – коэффициент трансформации *i*-й связи по напряжению при переходе со стороны начала *i*-й связи на сторону узла нагрузки (для линии  $k_{Ti}^U = 1$ );  $k_{Ti}^I$  – коэффициент трансформации *i*-й связи по току при переходе со стороны начала *i*-й связи на сторону узла нагрузки (для линии  $k_{Ti}^I = 1$ );  $\underline{Z}_i = R_i + jX_i$  – комплексное сопротивление *i*-й связи с питающим узлом, приведённое к номинальному напряжению узла нагрузки;  $\underline{Y}_i = G_i + jB_i$  – комплексная проводимость на землю *i*-й связи с питающим узлом, примыкающая к узлу нагрузки и приведённая к номинальному напряжению узла нагрузки.

Из-за наличия комплексных чисел в выражении

(1) вычисление напрямую производных 
$$\frac{\partial U}{\partial P}\Big|_{P=P_m}$$
 и

 $\frac{\partial U}{\partial Q}\Big|_{Q=Q_m}$ , соответствующих коэффициентам  $k_P$  и

 $k_Q$ , представляет трудоёмкую операцию. Для её упрощения можно перейти к вычислению производных активной  $\frac{\partial P}{\partial U}\Big|_{U=U_m}$  и реактивной  $\frac{\partial Q}{\partial U}\Big|_{U=U_m}$ 

мощностей по напряжению, упростив выражение (1) и выделив действительную и мнимую части.

Учитывая, что  $\underline{U}=U\cdot e^{j\delta}$  и  $\underline{U}_i=U_i\cdot e^{j\delta_l}$ , где  $\delta$ ,  $\delta_l$  – углы при напряжениях узла нагрузки  $\underline{U}$  и узла начала *i*-й связи  $\underline{U}_i$  относительно базиснобалансирующего узла, соотношение (1) можно преобразовать в выражение (2):

$$\begin{split} \underline{S}(U) &= \sum_{i=1}^{n} \left( \frac{k_{\mathrm{T}i}^{I} U_{i} e^{-j\delta_{i}} U e^{j\delta} - k_{\mathrm{T}i}^{I} k_{\mathrm{T}i}^{U} U^{2}}{R_{i} - jX_{i}} - \left(G_{i} + jB_{i}\right)U^{2}\right) = \\ &= \sum_{i=1}^{n} \left( \frac{k_{\mathrm{T}i}^{I} U_{i} U \left(\frac{R_{i} \cos(\delta_{i} - \delta) - -}{-X_{i} \sin(\delta_{i} - \delta)}\right) - R_{i} k_{\mathrm{T}i}^{I} k_{\mathrm{T}i}^{U} U^{2}}{R_{i}^{2} + X_{i}^{2}} - G_{i} U^{2}\right) + \\ &+ j \sum_{i=1}^{n} \left( \frac{k_{\mathrm{T}i}^{I} U_{i} U \left(\frac{X_{i} \cos(\delta_{i} - \delta) + +}{+R_{i} \sin(\delta_{i} - \delta)}\right) - X_{i} k_{\mathrm{T}i}^{I} k_{\mathrm{T}i}^{U} U^{2}}{R_{i}^{2} + X_{i}^{2}} - B_{i} U^{2}} \right). \end{split}$$
(2)

Из выражения (2) следуют выражения (3) и (4) для зависимостей P(U) и Q(U) соответственно:

$$P(U) = \sum_{i=1}^{n} \frac{k_{\text{T}i}^{I} U_{i} U \binom{R_{i} \cos(\delta_{i} - \delta) - }{-X_{i} \sin(\delta_{i} - \delta)} - R_{i} k_{\text{T}i}^{I} k_{\text{T}i}^{U} U^{2}}{R_{i}^{2} + X_{i}^{2}} - \sum_{i=1}^{n} G_{i} U^{2}, \quad (3)$$
$$Q(U) = \sum_{i=1}^{n} \frac{k_{\text{T}i}^{I} U_{i} U \binom{X_{i} \cos(\delta_{i} - \delta) + }{+R_{i} \sin(\delta_{i} - \delta)} - X_{i} k_{\text{T}i}^{I} k_{\text{T}i}^{U} U^{2}}{R_{i}^{2} + X_{i}^{2}} - \sum_{i=1}^{n} B_{i} U^{2}. \quad (4)$$

Тогда значения производных  $\frac{\partial P}{\partial \delta}\Big|_{\delta=\delta_m}$ ,  $\frac{\partial Q}{\partial \delta}\Big|_{\delta=\delta_m}$ ,

 $\frac{\partial Q}{\partial \delta}\Big|_{\delta=\delta_m}$ ,  $\frac{\partial P}{\partial U}\Big|_{U=U_m}$  и  $\frac{\partial Q}{\partial U}\Big|_{U=U_m}$  на основании (3)

и (4) в рабочих точках, соответствующих математическим ожиданиям модуля напряжения  $U_m$  и угла  $\delta_m$ , будут соответствовать выражениям (5)–(9):

$$\frac{\partial P}{\partial \delta}\Big|_{\substack{\delta=\delta_{m},\\ U=U_{m}}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{k_{\text{T}i}^{I} U_{i} U_{m} \left(R_{i} \sin\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)+X_{i} \cos\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)\right)}{R_{i}^{2}+X_{i}^{2}}; (5)$$

$$\frac{\partial P}{\partial U}\Big|_{\substack{\delta=\delta_{m},\\ U=U_{m}}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{k_{\text{T}i}^{I} U_{i} \left(R_{i} \cos\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)-\right)}{R_{i}^{2}+X_{i}^{2}} - 2R_{i} k_{\text{T}i}^{I} k_{\text{T}i}^{U} U_{m}} - 2\sum_{i=1}^{n} G_{i} U_{m}; (6)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \delta}\Big|_{\substack{\delta=\delta_{m},\\ U=U_{m}}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{k_{\text{T}i}^{I} U_{i} \left(X_{i} \sin\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)-R_{i} \cos\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)\right)}{R_{i}^{2}+X_{i}^{2}}; (7)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial U}\Big|_{U=U_{m}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{k_{\text{T}i}^{I} U_{i} \left(X_{i} \cos\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)+\right)}{R_{i}^{2}+X_{i}^{2}} - 2\sum_{i=1}^{n} B_{i} U_{m}. (8)$$

Матрица Якоби J при  $U=U_m$  и угла  $\delta=\delta_m$  примет вид (13) [22]:

$$\mathbf{J}\Big|_{\substack{\delta=\delta_m,\\U=U_m}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial P}{\partial \delta} \Big|_{\substack{\delta=\delta_m,\\U=U_m}} & \frac{\partial P}{\partial U} \Big|_{\substack{\delta=\delta_m,\\U=U_m}} \\ \frac{\partial Q}{\partial \delta} \Big|_{\substack{\delta=\delta_m,\\U=U_m}} & \frac{\partial Q}{\partial U} \Big|_{\substack{\delta=\delta_m,\\U=U_m}} \end{pmatrix}.$$
(9)

Учитывая, что 
$$k_P = \frac{\partial U}{\partial P} \bigg|_{\substack{P=P_m, \\ Q=Q_m}}$$
 и  $k_Q = \frac{\partial U}{\partial Q} \bigg|_{\substack{P=P_m, \\ Q=Q_m}}$ , и

на основании выражений (5)–(9) для нахождения коэффициентов  $k_P$  и  $k_Q$  необходимо вычислить элементы обратной матрицы Якоби **J**<sup>-1</sup> по формуле (10):

$$\mathbf{J}^{-1} = \frac{\mathbf{J}_{A}^{T}}{|\mathbf{J}|} = \frac{\begin{pmatrix} \frac{\partial Q}{\partial U} & -\frac{\partial P}{\partial U} \\ -\frac{\partial Q}{\partial \delta} & \frac{\partial P}{\partial \delta} \end{pmatrix}}{\frac{\partial P}{\partial U} - \frac{\partial P}{\partial U} \frac{\partial Q}{\partial \delta}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \delta}{\partial P} & \frac{\partial \delta}{\partial Q} \\ \frac{\partial U}{\partial P} & \frac{\partial U}{\partial Q} \end{pmatrix}.$$
(10)

Таким образом, коэффициенты  $k_p = \frac{\partial U}{\partial P} \Big|_{\substack{p=P_m, \\ Q=Q_m}}$  и

 $k_{Q} = \frac{\partial U}{\partial Q} \bigg|_{\substack{P = P_{m}, \\ Q = Q_{m}}}$  могут быть вычислены по выражениям (11) и (12):

1

$$k_{p} = \frac{\partial U}{\partial P} \bigg|_{\substack{P=P_{m}, \\ Q=Q_{m}}}^{p=P_{m}, q} = \frac{-\frac{\partial Q}{\partial \delta}}{\frac{\partial P}{\partial U} - \frac{\partial P}{\partial U} \frac{\partial Q}{\partial \delta}}\bigg|_{\substack{U=U_{m}, \\ \delta=\delta_{m}}}^{U=U_{m}, q} = \frac{-\sum_{i=1}^{n} \frac{k_{Ti}^{I} U_{i} U_{m} \left(X_{i} \sin(\delta_{i} - \delta_{m}) - R_{i} \cos(\delta_{i} - \delta_{m})\right)}{R_{i}^{2} + X_{i}^{2}}}{\left(\sum_{i=1}^{n} \frac{k_{Ti}^{I} U_{i} U_{m} \left(R_{i} \sin(\delta_{i} - \delta_{m}) + X_{i} \cos(\delta_{i} - \delta_{m})\right)}{R_{i}^{2} + X_{i}^{2}} \times \right). (11)$$

$$\times \left(\sum_{i=1}^{n} \frac{k_{Ti}^{I} U_{i} \left(X_{i} \cos(\delta_{i} - \delta_{m}) + X_{i} \cos(\delta_{i} - \delta_{m})\right)}{R_{i}^{2} + X_{i}^{2}} - \frac{1}{-2\sum_{i=1}^{n} B_{i} U_{m}} - \frac{1}{-2\sum_{i=1}^{n} B_{i} U_{m}} - \frac{1}{-2\sum_{i=1}^{n} B_{i} U_{m}} - \frac{1}{-2\sum_{i=1}^{n} B_{i} U_{m}} - \frac{1}{-2\sum_{i=1}^{n} G_{i} U_{m}}$$

$$k_{\mathcal{Q}} = \frac{\partial U}{\partial \mathcal{Q}} \bigg|_{\substack{P=P_{m}, \\ Q=Q_{m}}} = \frac{\frac{\partial P}{\partial \delta}}{\frac{\partial Q}{\partial U} - \frac{\partial P}{\partial U} \frac{\partial Q}{\partial \delta}} \bigg|_{\substack{U=U_{m}, \\ \delta=\delta_{m}}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{k_{\text{T}i}^{I} U_{i} U_{m} \left(R_{i} \sin(\delta_{i} - \delta_{m}) + X_{i} \cos(\delta_{i} - \delta_{m})\right)}{R_{i}^{2} + X_{i}^{2}}}{\left(\sum_{i=1}^{n} \frac{k_{\text{T}i}^{I} U_{i} U_{m} \left(R_{i} \sin(\delta_{i} - \delta_{m}) + X_{i} \cos(\delta_{i} - \delta_{m})\right)}{R_{i}^{2} + X_{i}^{2}}} \times \left(\sum_{i=1}^{n} \frac{\left[k_{\text{T}i}^{I} U_{i} \left(X_{i} \cos(\delta_{i} - \delta_{m}) + X_{i} \cos(\delta_{i} - \delta_{m})\right) - 2X_{i} k_{\text{T}i}^{J} k_{\text{T}i}^{U} U_{m}\right]}{R_{i}^{2} + X_{i}^{2}} - \frac{1}{2\sum_{i=1}^{n} B_{i} U_{m}} - \left(\sum_{i=1}^{n} \frac{\left[k_{\text{T}i}^{I} U_{i} \left(R_{i} \cos(\delta_{i} - \delta_{m}) - 2R_{i} k_{\text{T}i}^{J} k_{\text{T}i}^{U} U_{m}\right) - 2X_{i} k_{\text{T}i}^{I} k_{\text{T}i}^{U} U_{m}\right]}{R_{i}^{2} + X_{i}^{2}} - \frac{1}{2\sum_{i=1}^{n} B_{i} U_{m}} - \frac{1}{R_{i}^{2} + X_{i}^{2}} - 2\sum_{i=1}^{n} B_{i} U_{m}} - \frac{1}{R_{i}^{2} + X_{i}^{2}} - 2\sum_{i=1}^{n} G_{i} U_{m}} - \frac{1}{R_{i}^{2} + X_{i}^{2}} - 2\sum_{i=1}^{n} R_{i}^{2} + X_{$$

Выражения (11) и (12) позволяют проанализировать зависимости коэффициентов реакции сети от схемных и режимных параметров, хотя на практике их удобно определять путём вычисления отношений приращений напряжения в узле нагрузки, возникающих при малых приращениях мощности в узле нагрузки [18, 22].

#### Результаты исследования

Примем, что число связей, осуществляющих питание узла нагрузки n=1, и коэффициент трансформации связи, питающей узел нагрузки,  $k_{Ti}=1$ . Тогда выражения для  $k_P$  и  $k_Q$  после всех преобразований примут вид (13) и (14):

$$\begin{aligned} k_{P} &= \frac{R_{i}\cos\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)-X_{i}\sin\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)}{\left(k_{\text{T}i}^{I}U_{i}-2U_{m}\left(1+B_{i}X_{i}+G_{i}R_{i}\right)\cos\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)-\right)} = \\ &= \frac{R_{i}\cos\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)-X_{i}\sin\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)}{\left(U_{i}-2U_{m}\left(1+B_{i}X_{i}+G_{i}R_{i}\right)\cos\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)-\right)}; \quad (13) \end{aligned}$$

$$k_{Q} &= \frac{R_{i}\sin\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)+X_{i}\cos\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)}{\left(k_{\text{T}i}^{I}U_{i}-2U_{m}\left(1+B_{i}X_{i}+G_{i}R_{i}\right)\cos\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)-\right)} = \\ &= \frac{R_{i}\sin\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)+X_{i}\cos\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)}{\left(k_{\text{T}i}^{I}U_{i}-2U_{m}\left(1+B_{i}X_{i}+G_{i}R_{i}\right)\cos\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)-\right)} = \\ &= \frac{R_{i}\sin\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)+X_{i}\cos\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)}{\left(k_{\text{T}i}^{I}U_{i}-2U_{m}\left(1+B_{i}X_{i}+G_{i}R_{i}\right)\cos\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)-\right)} = \\ &= \frac{R_{i}\sin\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)+X_{i}\cos\left(\delta_{i}-\delta_{m}\right)}{\left(k_{i}^{I}E_{i}-E_{i}E_{i}E_{i}+E_{i}E_{i}E_{i}E_{i}}\right)} \quad (14)$$

$$=\frac{R_{i}\sin(\delta_{i}-\delta_{m})+X_{i}\cos(\delta_{i}-\delta_{m})}{\binom{U_{i}-2U_{m}(1+B_{i}X_{i}+G_{i}R_{i})\cos(\delta_{i}-\delta_{m})-}{-2U_{m}(B_{i}R_{i}-G_{i}X_{i})\sin(\delta_{i}-\delta_{m})}}.$$
(14)

Из выражений (13) и (14) следует, что коэффициенты реакции сети зависят от параметров сетевых элементов:  $k_{\text{T}i}$  – коэффициента трансформации *i*-й связи;  $R_i$ ,  $X_i$  – активного и реактивного сопротивлений *i*-й связи с питающим узлом, приведённых к стороне высокого напряжения;  $G_i$ ,  $B_i$  – примыкающих к узлу нагрузки активной и реактивной проводимостей на землю *i*-й связи с питающим узлом, а также от режимных параметров:  $U_i$  – модуля напряжения *i*-го питающего узла;  $U_m$  – модуля рабочего напряжения узла нагрузки;  $\delta_i$ – $\delta_m$  – разности электрических углов напряжения *i*-го питающего узла и рабочего напряжения узла нагрузки.

## Влияние параметров сетевых элементов на величину коэффициентов

При проведении анализа влияния параметров сетевых элементов на величину коэффициентов  $k_P$  и  $k_Q$ в качестве переменной по оси абсцисс отложим реактивное сопротивление сетевого элемента X. Оценка влияния активного сопротивления R и поперечных проводимостей активной G и реактивной B будет производиться для зависимостей  $k_P(X)$  и  $k_Q(X)$ при различных значениях указанных параметров.

Режимные параметры: модуль напряжения питающего узла U=230 кВ; модуль рабочего напряжения узла нагрузки  $U_m=220$  кВ; разность электрических углов комплексного напряжения питающего узла и комплексного рабочего напряжения узла нагрузки  $\delta_t - \delta_m = 10^\circ$ . Указанные параметры соответствуют передаче мощности от питающего узла к узлу нагрузки. На рис. 3, *а*, *б* представлены графики зависимостей *k*<sub>*P*</sub>(*X*) и *k*<sub>*Q*</sub>(*X*) при *R*=0, *G*=0 и различных значениях *B*. Из графиков следует:

- 1. При *B*<0 (ёмкостная проводимость) точки разрыва для коэффициентов *k*<sub>P</sub> и *k*<sub>Q</sub> смещаются в область положительных значений *X*.
- При В>0 (индуктивная проводимость) точки разрыва для коэффициентов k<sub>P</sub> и k<sub>Q</sub> смещаются в область отрицательных значений X. Так как большинство сетевых элементов, питающих узел нагрузки, обладают положительным реактивным сопротивлением [23], далее область значений X<0 исключается из рассмотрения.</li>
- 3. При *B*=0 значения  $k_P$  и  $k_Q$  убывают с ростом *X*.
- При X>0 до точек разрыва функций k<sub>P</sub>(X) и k<sub>Q</sub>(X) (точки, в которых значения k<sub>P</sub> и k<sub>Q</sub> обращаются в бесконечность) при увеличении B наблюдается уменьшение k<sub>P</sub> и k<sub>Q</sub>.
- 5. Чем больше значение модуля |B|, тем ближе точки разрыва  $k_P$  и  $k_Q$  к оси ординат. Физически это означает, что с ростом величины реактивной проводимости величина напряжения в узле нагрузки будет значительно меняться при незначительном изменении мощности нагрузки и отсутствии сопротивления, что соответствует протеканию зарядной мощности и токов намагничивания сетевых элементов, питающих узел нагрузки.
- При изменении X коэффициент k<sub>Q</sub> изменяется на величину большую, чем коэффициент k<sub>P</sub>. Это обусловлено влиянием реактивной проводимости на протекание перетоков реактивной мощности.

На рис. 4 *а*, б представлены графики зависимостей  $k_P(X)$  и  $k_Q(X)$  при R=0, B=0 и различных значениях G.



**Рис. 3.** Графики зависимостей: a) k<sub>P</sub>(X); б) k<sub>Q</sub>(X) npu R=0, G=0 и B=var **Fig. 3.** Dependence graph: a) k<sub>P</sub>(X); b) k<sub>Q</sub>(X) if R=0, G=0 and B=var



**Рис. 4.** Графики зависимостей: a)  $k_P(X)$ ; b)  $k_Q(X)$  при R=0, B=0 и G=var **Fig. 4.** Dependence graph: a)  $k_P(X)$ ; b)  $k_Q(X)$  if R=0, B=0 and G=var

При любом значении G значения  $k_P$  и  $k_Q$  убывают с увеличением X. При этом большее значение G соответствует меньшим по модулю значениям  $k_P$  и  $k_Q$ . Как и в случае с реактивной проводимостью значения  $k_Q$  больше по модулю соответствующих значений  $k_P$ .

На рис. 5, *a*, *б* представлены графики зависимостей  $k_P(R)$  и  $k_Q(R)$  при X=0, G=0 и различных значениях *B*.

С ростом R возрастает значение  $k_Q$ , в то же время  $k_P$  убывает. Рост B приводит к увеличению по модулю  $k_P$  и  $k_Q$ . Положительное значение  $k_Q$  при заданных режимных параметрах соответствует увеличению напряжения в узле нагрузки при увеличении реактивной мощности нагрузки. На рис. 6, *a*,  $\delta$  представлены графики зависимостей  $k_P(R)$  и  $k_O(R)$  при X=0, B=0 и различных значениях G.

С ростом  $R k_P$  убывает. Стоит отметить, что поведение графиков на рис. 6 соответствует поведению графиков на рис. 3. Однако из графиков 6,  $\delta$ видно, что рост R приводит к увеличению коэффициента  $k_Q$  при заданных режимных параметрах.

Из представленных на рис. 3–6 графиков можно сделать вывод, что основным способом снижения коэффициента реакции сети является уменьшение полного сопротивления связи, осуществляющей питание узла нагрузки. При этом компенсация реактивной мощности (увеличение/уменьшение проводимости в узле нагрузки) не оказывает однозначного влияния на их величину.



**Рис. 5.** Графики зависимостей: а) k<sub>P</sub>(R); б) k<sub>Q</sub>(R) при X=0, G=0 и B=var **Fig. 5.** Dependence graph: a) k<sub>P</sub>(R); b) k<sub>Q</sub>(R) if X=0, G=0 and B=var



**Рис. 6.** Графики зависимостей: a)  $k_P(R)$ , б)  $k_Q(R)$  при X=0, B=0 и G=var **Fig. 6.** Dependence graph: a)  $k_P(R)$ ; b)  $k_Q(R)$  if X=0, B=0 and G=var



**Рис. 7.** Графики зависимостей: а) k<sub>P</sub>(X); б) − k<sub>Q</sub>(X) при G=0, B=0 и R=var **Fig. 7.** Dependence graph: a) k<sub>P</sub>(X); b) k<sub>Q</sub>(X) if G=0, B=0 and R=var

На рис. 7, *а*, *б* приведены графики зависимостей  $k_P(X)$  и  $k_Q(X)$  при различных значениях *R*, *G*=0, *B*=0 и режимных параметрах, используемых при построении графиков на рис. 3–6.

С увеличением R значения  $k_P$  и  $k_Q$  возрастают по модулю (без учёта знака). Таким образом, уменьшение активного и реактивного сопротивлений сетевого элемента, осуществляющего питание узла нагрузки, позволяет снизить значения коэффициентов реакции сети.

## Влияние режимных параметров на величину коэффициентов

Для анализа влияния режимных параметров на величину  $k_P$  и  $k_Q$  рассмотрим два типа зависимостей:

- 1)  $k_P(U)$  и  $k_Q(U)$  при различных значениях модуля напряжения  $U_{\rm BH}$  питающего узла и  $\delta_{\rm BH} \delta = 0$ ;
- *k<sub>P</sub>*(*δ*<sub>вн</sub>−*δ*) и *k<sub>Q</sub>*(*δ*<sub>вн</sub>−*δ*) при различных значениях модуля рабочего напряжения *U* узла нагрузки и *U*<sub>вн</sub>=1 о. е., приведённого к номинальному напряжению *U*<sub>ном</sub>=220 кВ.

Сетевые параметры: активное сопротивление R=10 Ом; реактивное сопротивление X=10 Ом; поперечная активная проводимость G=100 мкСм; поперечная активная проводимость B=-600 мкСм. Указанные параметры соответствуют передаче мощности к узлу нагрузки по ЛЭП.

Графики зависимостей  $k_P(U)$  и  $k_Q(U)$  при различных значениях U и  $\delta_{BH} - \delta = 0$  приведены на рис. 8.

При некотором граничном значении напряжения узла нагрузки  $U_{\rm rp}\approx0,5~U_{\rm BH}$  наблюдается точка разрыва функций  $k_P(U)$  и  $k_Q(U)$ . Данное значение напряжения соответствует границе по статической апериодической устойчивости связи, осуществляющей питание узла нагрузки.



 $u \, \delta_{\scriptscriptstyle BH} - \delta = 0$ Fig. 8. Dependence graph  $k_P(U)$  and  $k_Q(U)$  if  $U_{\scriptscriptstyle BH} = var$  and

 $\delta_{\rm GH} - \delta = 0$ 

Значения  $k_P$  и  $k_Q$ , полученные для значений напряжения в узле нагрузки меньше  $U_{rp}$ , не будут

отражать реального поведения нагрузки в узле, так

как установившийся режим в данной области напряжений существовать не будет [24]. При рассмотрении областей  $U > U_{rp}$  видно, что с увеличением рабочего напряжения в узле нагрузки  $k_P$  и  $k_Q$ уменьшаются по абсолютной величине, причём их зависимость от модуля напряжения U питающего узла энергосистемы проявляется сильнее при малых значениях рабочего напряжения, близких к  $U_{rp}$ . При возрастании  $U_{BH}$  и постоянстве напряжения U в узле нагрузки модули  $k_P$  и  $k_Q$  увеличиваются.

Таким образом, из графиков рис. 8 следуют два способа уменьшения коэффициентов реакции сети: увеличение модуля напряжения в узле нагрузки; уменьшение модуля напряжения в питающем узле.

Выполнение указанных способов возможно с помощью подключения шунтирующих реакторов в питающем узле и батарей статических конденсаторов в узле нагрузки.

На рис. 9, *a*, *б* приведены графики зависимостей  $k_P(\delta_{BH}-\delta)$  и  $k_Q(\delta_{BH}-\delta)$  при различных значениях модуля рабочего напряжения *U* узла нагрузки и  $U_{BH}=1$  о. е.

С увеличением модуля рабочего напряжения Uузла нагрузки абсолютные значения  $k_P$  и  $k_Q$  вне точек разрыва уменьшаются, причём при одних и тех же значениях разности  $\delta_{BH} - \delta$  модуль  $k_Q$  уменьшается сильнее, чем  $k_P$ . Стоит отметить, что с ростом разности  $\delta_{BH} - \delta$  модули  $k_P$  и  $k_Q$  уменьшаются. Точки разрыва соответствуют углам по связи между питающим и нагрузочным узлом, больше которых (меньше в случае  $\delta_{BH} - \delta < 0$ ) передача мощности невозможна. По этой причине рабочим диапазоном при  $\delta_{\rm BH}-\delta$  и при заданном значении U является диапазон между точками разрыва. Видно, что с увеличением напряжения в узле нагрузки рабочий диапазон между точками разрыва увеличивается. При  $U<0,5U_{\rm BH}$  точки разрыва не возникают, а значит, рабочий диапазон по разности  $\delta_{\rm BH}-\delta$  не ограничен.

Таким образом, для уменьшения  $k_P$  и  $k_Q$  требуется уменьшать разность углов по связи между питающим и нагрузочным узлами. Добиться этого можно путём уменьшения перетока активной мощности по связи, что может быть достигнуто за счёт подключения собственной генерации в узле нагрузки.

Стоит отметить, что, как и в случае зависимостей  $k_P$  и  $k_Q$  от сетевых параметров, их зависимости от режимных параметров подчиняются текущей конфигурации сети [4, 16].

## Направления дальнейших исследований

Приведённые преобразования справедливы только в случае малых отклонений режимных параметров, наблюдаемых при проведении пассивного эксперимента, что позволило учесть СХН по напряжению и влияние реакции сети с помощью линейных функций. В случае значительных изменений параметров режима, при которых начинает проявляться их нелинейность, реакция сети, учитываемая коэффициентами  $k_P$  и  $k_Q$ , внесет погрешность при определении параметров, соответствующих системе случайных величин (U',P',Q') [16, 25–27].



**Рис. 9.** Графики зависимостей: а)  $k_P(\delta_{BH}-\delta)$ ; б)  $k_Q(\delta_{BH}-\delta)$  при  $U_{BH}$ =var и  $U_{BH}$ =1 о. е. **Fig. 9.** Dependence graph: a)  $k_P(\delta_{BH}-\delta)$ ; b)  $k_Q(\delta_{BH}-\delta)$  if  $U_{BH}$ var and  $U_{BH}$ =1 о. е.

Стоит отметить, что допущение о постоянстве значений k<sub>P</sub> и k<sub>O</sub> в общем случае справедливо только для одномодального распределения случайных величин. Каждому выделенному состоянию нагрузки соответствует своё значение  $k_P$  или  $k_Q$ . Однако чаще всего при проведении пассивного эксперимента условия электроснабжения не претерпевают значительных изменений, поэтому на первом этапе можно принять одно значение k<sub>P</sub> или *k*<sub>O</sub> для всех состояний. Это допущение позволяет вычислить коэффициенты один раз с помощью расчёта обратной матрицы Якоби, используя расчётную модель в программном комплексе для расчёта режимов.

Согласно этому, следует выделить четыре наиболее перспективных направления:

- Вычисление коэффициентов реакции сети для каждого состояния нагрузки. Как показал анализ, коэффициенты реакции сети в значительной степени зависят не только от параметров электрической сети, которые можно принять условно постоянными, но и от условно переменных параметров электрического режима.
- 2. Вычисление коэффициентов реакции сети по телеизмерениям. Данное направление исследований является наиболее трудоёмким, так как отсутствует возможность определения влияния на одно измерение СХН и реакции сети [28]. В связи с этим для вычисления коэффициентов реакции сети по телеизмерениям также требуется некоторая статистическая обработка, как и для получения СХН.
- Вычисление коэффициентов реакции сети через обратную матрицу Якоби, несмотря на высокую точность, обладает сравнительно низкой производительностью, что может ограничить вычисление коэффициентов реакции сети при определении СХН в режиме *online*, поэтому наиболее практически значимым представляется способ расчёта электрических режимов при малых приращениях мощности в узле нагрузки [29].

4. Сравнение результатов, полученных при обработке данных активного и пассивного экспериментов для одного и того же узла нагрузки, проведённых при учёте мероприятий, снижающих влияние внешней электрической сети. При совпадении или минимальной погрешности полученных результатов в будущем проведение активных экспериментов для тех нагрузочных узлов, у которых предусмотрена передача телеметрии, будет сведено к минимуму.

# Выводы

- Степень влияния внешней электрической сети на параметры электрического режима в узле нагрузки зависит от сетевых и режимных параметров. Характеристикой влияния внешней электрической сети являются коэффициенты реакции сети по активной k<sub>P</sub> и реактивной k<sub>Q</sub> мощностям.
- 2. Отсутствие влияния реакции сети соответствует тому, что при изменении мощности нагрузки в узле напряжение в этом узле не изменяется.
- 3. С ростом величины сопротивлений связей, по которым выполняется электроснабжение узла нагрузки, абсолютная величина коэффициентов реакции сети увеличивается.
- Увеличение проводимостей связей, по которым осуществляется электроснабжение узла нагрузки, приводит к уменьшению абсолютной величины коэффициентов реакции сети.
- 5. Снижение влияния реакции сети достигается за счёт уменьшения абсолютной величины коэффициентов k<sub>P</sub> и k<sub>Q</sub>. Достижение такого эффекта возможно в случае: компенсации реактивного сопротивления связей, по которым выполняется электроснабжение узла нагрузки; включения шунтирующих реакторов и отключения конденсаторных батарей в узле нагрузки; увеличения модуля напряжения в узле нагрузки; уменьшения модуля напряжения в питающем узле.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fundamental study on the influence of dynamic load and distributed energy resources on power system short-term voltage stability / A. Boričić, J. Luis, R. Torres, M. Popov // International Journal of Electrical Power and Energy Systems. – 2021. – Vol. 131 (2). – P. 1–12. DOI: 10.1016/j.ijepes.2021.107141.
- Dmitriev S.A., Semenenko S.I., Suvorov A.A. Complex load bus static load characteristics determination using passive experiment method // 2018 17th International Ural Conference on AC Electric Drives (ACED 2018). – Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc, April 2018. – P. 1–6. DOI: 10.1109/ACED.2018.8341711.
- 3. Гуревич Ю.Е., Либова Л.Е. Об определении характеристик нагрузки по напряжению методом пассивного эксперимента // Электричество. 1972. № 2. С. 21–24.
- 4. Гуревич Ю.Е., Либова Л.Е. Применение математических моделей электрической нагрузки в расчетах устойчивости энергосистем и надежности электроснабжения промышленных потребителей. М.: ЭЛЕКС-КМ, 2008. 246 с.
- Uncertainties in modern power systems / Eds. A.F. Zobaa, S.H.E. Abdel Aleem. London: Elsevier Inc., 2022. 686 p. DOI: 10.1016/C2019-0-01693-7.
- 6. Гуревич Ю.Е., Либова Л.Е., Окин А.А. Расчёты устойчивости и противоаварийной автоматики в энергосистемах. М.: Энергоатомиздат, 1990. 390 с.
- Singh V., Moger T., Jena D. Uncertainty handling techniques in power systems: a critical review // Electric Power Systems Research. - 2022. - Vol. 203. - P. 1-20. DOI: 10.1016/j.epsr.2021.107633.

- 8. Горбунова Л.М., Портной М.Г., Рабинович Р.С. Экспериментальные исследования режимов энергосистем. М.: Энергоатомиздат, 1985. 448 с.
- A composite load model aggregation method and its equivalent error analysis / P. Wu, X. Zhang, C. Lu, Y. Wang, H. Ye, X. Ling // International Journal of Electrical Power and Energy Systems. – 2023. – Vol. 150 (5). – P. 1–12. DOI: 10.1016/j.ijepes.2023.109098.
- 10. A data-driven approach for online aggregated load modeling through intelligent terminals / Y. Tang, L. Zhu, J. Ning, Q. Wang // International Journal of Distributed Sensor Networks. – 2019. – Vol. 15 (1). – P. 1–14. DOI: 10.1177/1550147719825996.
- 11. Гуревич Ю.Е., Либова Л.Е., Хачатрян Э.А. Устойчивость нагрузки электрических систем. М.: Энергоиздат, 1981. 20 с.
- 12. Effect of load modeling on power system stability studies / I.D. Pasiopoulou, E.O. Kontis, T.A. Papadopoulos, G.K. Papagiannis // Electric Power Systems Research. 2022. Vol. 207. P. 1–15. DOI: 10.1016/j.epsr.2022.107846.
- 13. Коновалов Ю.С., Кугелевичус И.Б. О возможности определения статических характеристик нагрузки методами математической статистики // Электричество. 1968. № 3. С. 11–13.
- 14. A comprehensive survey of clustering algorithms: State-of-the-art machine learning applications, taxonomy, challenges, and future research prospects / A.E. Ezugwu, A.M. Ikotun, O.O. Oyelade, L. Abualigah, J.O. Agushaka, C.I. Eke, A.A. Akinyelu // Engineering Applications of Artificial Intelligence. – 2022. – Vol. 110. – P. 1–25. DOI: 10.1016/j.engappai.2022.104743.
- Application of expectation maximization algorithm for measurement-based power system load modeling / A. Pankratov, N. Batseva, E. Polyakova, A. Tavlintsev, I. Lapatin, I. Lipnitskiy // 2019 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON). – Tomsk, 18–20 April 2019. – Tomsk: Tomsk IEEE Chapter. – P. 1–5. DOI: 10.1109/SIBCON.2019.8729610.
- 16. Определение статических характеристик нагрузки по напряжению по данным пассивного эксперимента с учётом реакции сети / А.В. Панкратов, А.К. Жуйков, А.А. Шувалова, В.И. Полищук // Электротехнические системы и комплексы. 2021. № 2 (51). С. 4–10. DOI: 10.18503/2311-8318-2021-2(51)-4-11.
- 17. Бацева Н.Л., Жуйков А.К. Метод обработки измерений в задаче идентификации полиномиальных статических характеристик нагрузки по напряжению // SCM-2023: сборник докладов Международн. конф. по мягким вычислениям и измерениям. СПб: СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2023. С. 20–24.
- 18. Бацева Н.Л., Панкратов А.В., Жуйков А.К. Программное обеспечение для определения модели нагрузки по массивам измерений пассивного эксперимента // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. 2022. № 3 (59). С. 51–56. DOI: 10.46548/21vek-2022-1159-0008.
- 19. Шувалова А.А. Разработка автоматизированной системы управления перетоком активной мощности по линии электропередач в вынужденном режиме работы: дисс. ... канд. техн. наук. Омск, 2022. 153 с.
- 20. Power flow studies for assessment the security of steady states in zone inside the large interconnected power system / T. Kuznecovs, A. Mahnitko, A. Sauhats, V. Oboskalov // Procedia Computer Science. – 2017. – Vol. 104. – P. 421–428. DOI: 10.1016/j.procs.2017.01.155.
- 21. Kamran M. Fundamentals of smart grid systems. Power grids. Boston: Academic Press, 2023. 131 p. DOI: 10.1016/B978-0-323-99560-3.00005-3.
- 22. Исследование возможности применения числового значения определителя матрицы Якоби для анализа статической устойчивости энергосистем / О.М. Гук, М.В. Одинцов, А.В. Севастьянова, С.В. Смоловик // Известия ВУЗов. Проблемы энергетики. 2012. № 3–4. С. 55–59.
- 23. Бессонов Л.А. Теоретические основы электротехники. Электрические цепи. М.: Высш. шк., 2003. 612 с.
- 24. Cao S., Dong Y., Liu X. Electromechanical transient modeling analysis of large-scale new energy grid connection // Energy Engineering. 2024. Vol. 121 (4) P. 1–14. DOI: 10.32604/ee.2023.043004.
- 25. Понарин Я.П. Аффинная и проективная геометрия. М.: МЦНМО, 2009. 288 с.
- 26. Affine arithmetic-based dynamic operating reserve quantification considering correlated load and renewable uncertainties / S. Garg, S. Yamujala, P. Mathuria, R. Bhakar, H. Tiwari // Electric Power Systems Research. – 2024. – Vol. 233. – P. 1–14. DOI: 10.1016/j.epsr.2024.110513.
- 27. Vaccaro A., Pepiciello A. Affine arithmetic-based methods for uncertain power system analyses. Amsterdam, Netherland; Kidlington, Oxford, England; Cambridge, Massachusetts: Elsevier Inc., 2022. 149 p. DOI: 10.1016/C2020-0-3442-0.
- Pavella M., Ernst D., Ruiz-Vega D. Transient stability of power systems: a unified approach to assessment and control. New York: Springer Science and Business Media Inc., 2012. – 254 p. DOI: 10.1007/978-1-4615-4319-0.
- 29. Белов Е.И. Исследование влияния параметров узлов и ветвей на сенсорность элементов электроэнергетической системы // Известия НТЦ Единой энергетической системы. 2018. № 2 (79). С. 88–95.

## Информация об авторах

**Наталья Ленмировна Бацева**, кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; batsevan@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0003-1808-4700

**Александр Константинович Жуйков**, аспирант Инженерной школы энергетики, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; akz3@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0003-1216-0653

Поступила в редакцию: 26.08.2024 Поступила после рецензирования: 23.09.2024 Принята к публикации: 21.10.2024

#### REFERENCES

- 1. Boričić A., Luis J., Torres R., Popov M. Fundamental study on the influence of dynamic load and distributed energy resources on power system short-term voltage stability. *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, 2021, vol. 131 (2), pp. 1–12. DOI: 10.1016/j.ijepes.2021.107141.
- Dmitriev S.A., Semenenko S.I., Suvorov A.A. Complex load bus static load characteristics determination using passive experiment method. 2018 17th International Ural Conference on AC Electric Drives (ACED 2018). April, 2018. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc, 2018. pp. 1–6. DOI: 10.1109/ACED.2018.8341711.
- 3. Gurevich Yu.E., Libova L.E. On the determination of voltage load characteristics by the method of a passive experiment. *Electricity*, 1972, no. 2, pp. 21–24. (In Russ.)
- 4. Gurevich Yu.E., Libova L.E. Application of electrical load mathematical models in calculation of power system stability and an industrial consumer power supply reliability. Moscow, ELEKS-KM Publ., 2008. 246 p. (In Russ.)
- 5. Uncertainties in Modern Power Systems. Eds. A.F. Zobaa, S.H.E. Abdel Aleem. London, Elsevier Inc., 2022. 686 p. DOI: 10.1016/C2019-0-01693-7.
- 6. Gurevich Yu.E., Libova L.E., Okin A.A. *Calculations of stability and emergency automations in power systems*. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1990. 390 p. (In Russ.)
- Singh V., Moger T., Jena D. Uncertainty handling techniques in power systems: a critical review. *Electric Power Systems Research*, 2022, vol. 203, pp. 1–20. DOI: 10.1016/j.epsr.2021.107633.
- 8. Gorbunova L.M., Tailor M.G., Rabinovich R.S. *Experimental studies of power system modes*. Ed. by S.A. Sovalov. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1985. 448 p. (In Russ.)
- 9. Wu P., Zhang X., Lu C., Wang Y., Ye H., Ling X. A composite load model aggregation method and its equivalent error analysis. *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, 2023, vol. 150 (5), pp. 1–12. DOI: 10.1016/j.ijepes.2023.109098.
- Tang Y., Zhu L., Ning J., Wang Q. A data-driven approach for online aggregated load modeling through intelligent terminals. *International Journal of Distributed Sensor Networks*, 2019, vol. 15, no. 1, pp. 1–14. DOI: 10.1177/1550147719825996.
- 11. Gurevich Yu.E., Libova L.E., Khachatryan E.A. *Stability of the load of power systems*. Moscow, Energoizdat Publ., 1981. 209 p. (In Russ.)
- Pasiopoulou I.D., Kontis E.O., Papadopoulos T.A., Papagiannis G.K. Effect of load modeling on power system stability studies. *Electric Power Systems Research*, 2022, vol. 207, pp. 1–15. DOI: 10.1016/j.epsr.2022.107846.
- 13. Konovalov Yu.S., Kugelevichus I.B. On the possibility of determining the static characteristics of the load by mathematical statistics methods. *Elektrichestvo*, 1968, no. 3, pp. 11–13. (In Russ.)
- 14. Ezugwu A.E., Ikotun A.M., Oyelade O.O., Abualigah L., Agushaka J.O., Eke C.I., Akinyelu A.A. A comprehensive survey of clustering algorithms: State-of-the-art machine learning applications, taxonomy, challenges, and future research prospects. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 2022, vol. 110, pp. 1–25. DOI: 10.1016/j.engappai.2022.104743.
- Pankratov A., Batseva N., Polyakova E., Tavlintsev A., Lapatin I., Lipnitskiy I. Application of expectation maximization algorithm for measurement-based power system load modeling. 2019 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON), 18-20 April 2019. Tomsk, Tomsk IEEE Chapter, 2019. pp. 1–5. DOI: 10.1109/SIBCON.2019.8729610.
- Pankratov A.V., Zhuykov A.K., Shuvalova A.A., Polishchuk V.I. Determination of static load model by voltage using steadystate measurements taking into account the network response. *Electrotechnical Systems and Complexes*, 2021, no. 2 (51), pp. 4–11. (In Russ.) DOI: 10.18503/2311-8318-2021-2(51)-4-11.
- Batseva N.L., Zhuykov A.K. Processing technique of the passive experiment data sets for the identification of the polynomial static load characteristics. *International Conference on soft Computing and Measurements (SCM-2023)*. St-Petersburg, 24–26 May 2023. St-Petersburg, SPETU "LETI", 2023. pp. 20–24. (In Russ.)
- Batseva N.L., Pankratov A.V., Zhuykov A.K. Software for the identification of a load model by arrays, measured by passive experiment. XXI Century: Resumes of the Past and Challenges of the Present plus, 2022, vol. 11, no. 3 (59), pp. 51–56. (In Russ.) DOI: 10.46548/21vek-2022-1159-0008.
- 19. Shuvalova A.A. *Development of an automated control system for the active power flow through power lines in forced operation*. Cand. Dis. Omsk, 2022. 153 p. (In Russ.)
- Kuznecovs T., Mahnitko A., Sauhats A., Oboskalov V. Power flow studies for assessment the security of steady states in zone inside the large interconnected power system. *Procedia Computer Science*, 2017, vol. 104, pp. 421–428. DOI: 10.1016/j.procs.2017.01.155.
- 21. Kamran M. Fundamentals of smart grid systems. Power grids. Boston, Academic Press, 2023. 131 p. DOI: 10.1016/B978-0-323-99560-3.00005-3.
- 22. Guk O.M., Odintsov M.V., Sevastyanova A.V., Smolovik S.V. Research of the numerical value application of the Jacobian determinant for a power system static stability analysis. *Bulletin of the Higher Education Institution. Energy problems*, 2012, no. 3–4, pp. 55–59. (In Russ.)
- 23. Bessonov L.A. Theory of electrical engineering. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2003. 612 p. (In Russ.)
- 24. Cao S., Dong Y., Liu X. Electromechanical transient modeling analysis of large-scale new energy grid connection. *Energy Engineering*, 2024, vol. 121 (4), pp. 1–14. DOI: 10.32604/ee.2023.043004.
- 25. Ponarin Ya.P. Affine and projective geometry. Moscow, MTsNMO Publ., 2009. 288 p. (In Russ.)
- Garg S., Yamujala S., Mathuria P., Bhakar R., Tiwari H. Affine arithmetic-based dynamic operating reserve quantification considering correlated load and renewable uncertainties. *Electric Power Systems Research*, 2024, vol. 233, pp. 1–14. DOI: 10.1016/j.epsr.2024.110513.
- 27. Vaccaro A., Pepiciello A. *Affine arithmetic-based methods for uncertain power system analyses*. Amsterdam, Netherland; Kidlington, Oxford, England; Cambridge, Massachusetts, Elsevier Inc., 2022. 149 p. DOI: 10.1016/C2020-0-3442-0.
- Pavella M., Ernst D., Ruiz-Vega D. Transient stability of power systems: a unified approach to assessment and control. New York, Springer Science and Business Media Inc., 2012. 254 p. DOI: 10.1007/978-1-4615-4319-0.

29. Belov E.I. Influence of nodes and branches parameters on a sensitivity of power system elements. *Bulletin of the STC of the Unified Power System*, 2018, no. 2 (79), pp. 88–95. (In Russ.)

# Information about the authers

Natalia L. Batseva, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; batsevan@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0003-1808-4700 Aleksandr K. Zhuykov, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; akz3@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0001-5333-1661

Received: 26.08.2024 Revised: 23.09.2024 Accepted: 21.10.2024 УДК 552.52:552.576 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4861 Шифр специальности ВАК: 1.6.4

# Химический и минеральный состав измененного вулканического пепла в углях Харанорского месторождения, Восточная Сибирь

А.В. Вергунов<sup>1<sup>™</sup></sup>, А.А. Новоселов<sup>1</sup>, Е.С. Деева<sup>2,3</sup>, С.С. Шадрина<sup>1,4</sup>, Б.К. Кенесбаев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Тюменский государственный университет, Россия, г. Тюмень <sup>2</sup> АО «ТомскНИПИнефть», Россия, г. Томск <sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск <sup>4</sup> Тюменский государственный медицинский университет Минздрава России, Россия, г. Тюмень

# <sup>™</sup>alexeivergunov@rambler.ru

Аннотация. Актуальность. Обусловлена необходимостью оценки роли измененного вулканического пепла на формирование минеральных и геохимических характеристик угленосных отложений. Следы вулканического материала в углях диагностируются преимущественно в виде глинистых горизонтов - тонштейнов. Изучение химического и минерального состава глинистых туфогенных горизонтов и вмещающих углей позволяет ответить на ряд вопросов, касающихся влияния вулканогенного материала на процесс угленакопления. Тонштейны известны в палеозойских, мезозойских и кайнозойских угленосных отложениях. Находки мезозойских тонштейнов имеют сравнительно малую распространенность. В связи с этим Харанорское буроугольное месторождение является уникальным объектом для исследования измененных слоев вулканического пепла в угленосных отложениях мелового возраста. Цель. Комплексное изучение измененного вулканического пепла в углях мелового возраста Забайкальского края. Методы. Полевые исследования: минеральный состав изучен методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии; химический состав определен методами массспектрометрии с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, инструментальным нейтронно-активационным анализом. Результаты и выводы. Представлены данные о минеральном и химическом составе тонштейна в пласте угля Новый-1а раннемелового возраста Харанорского месторождения, расположенного на юго-востоке Восточной Сибири (Россия). Минеральный состав тонштейна представлен каолинитом, кварцем, КПШ. Акцессорные минералы представлены цирконом, ильменитом, монацитом-(Се), ксенотимом-(Y). Тонштейн характеризуется высокими концентрациями Ga, Nb, Hf, Ta, Hg, Th и U. Наиболее высокие содержания редких элементов-примесей в угле и золе угля пласта Новый-1а приурочены к участкам контакта тонштейна и угля. Самое значительное обогащение данной зоны характерно для РЗЭ, Y, Zr, Hf, Nb, Ta, Th и U. Минералогические и геохимические особенности изученного тонштейна свидетельствуют о его образовании из вулканического пепла щелочного состава.

Ключевые слова: тонштейн, вулканический пепел, бурый уголь, раннемеловой возраст, Восточная Сибирь

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-27-00314, https://rscf.ru/project/24-27-00314/. Авторы выражают особую признательность за помощь в проведении полевых работ Галине Петровне Сидоровой, профессору Забайкальского государственного университета, и Ольге Николаевне Сергачевой, начальнику отдела технического контроля АО «Разрез Харанорский».

**Для цитирования:** Химический и минеральный состав измененного вулканического пепла в углях Харанорского месторождения, Восточная Сибирь / А.В. Вергунов, А.А. Новоселов, Е.С. Деева, С.С. Шадрина, Б.К. Кенесбаев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 170–184. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4861

UDC 552.52:552.576 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4861

# Chemical and mineral composition of altered volcanic ash in coals of the Kharanorskoe Deposit, Eastern Siberia

A.V. Vergunov<sup>1<sup>™</sup></sup>, A.A. Novoselov<sup>1</sup>, E.S. Deeva<sup>2,3</sup>, S.S. Shadrina<sup>1,4</sup>, B.K. Kenesbayev<sup>3</sup>

<sup>1</sup> University of Tyumen, Tyumen, Russia Federation <sup>2</sup> JSC «TomskNIPIneft», Tomsk, Russia Federation <sup>3</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation <sup>4</sup> Tyumen State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation, Tyumen, Russian Federation

<sup>™</sup>alexeivergunov@rambler.ru

Abstract. Relevance. The necessity to assess the role of altered volcanic ash on the formation of mineral and geochemical characteristics of coal-bearing deposits. Traces of volcanic material in coals are diagnosed mainly in the form of clay horizons - tonsteins. The study of the chemical and mineral composition of clay tuffaceous horizons and the host coals allows us to answer a number of questions concerning volcanic material impact on coal accumulation. Tonsteins are known in Paleozoic, Mesozoic and Cenozoic coal-bearing deposits. Finds of Mesozoic tonsteins are relatively rare. In this regard, the Kharanorskoe brown coal deposit is a unique object for the study of altered layers of volcanic ash in Cretaceous coal-bearing deposits. Aim. Comprehensive study of altered volcanic ash in Cretaceous coals of the Zabaikalsky Krai. Methods. Field studies; the mineral composition was studied by optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffractometry; chemical composition was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, and instrumental neutron activation analysis. *Results and conclusions.* The paper presents the data on the mineral and chemical composition of tonstein in the Early Cretaceous Novy-1a coal seam of the Kharanorskoe deposit located in the southeast of the Eastern Siberia (Russia). The mineral composition of the tonstein is represented by kaolinite, quartz, and feldspar. Accessory minerals are zircon, ilmenite, monazite-(Ce), and xenotime-(Y). The tonstein is characterized by high concentrations of Ga, Nb, Hf, Ta, Hg, Th and U. The highest concentrations of rare trace elements in the coal, and especially in the coal ash of the Novy-1a seam, are localized in the areas of contact between the tonstein and the coal. The enrichment with REE, Zr, Nb, Y, Ta, Hf, Th and U is the most significant. Mineralogical and geochemical characteristics of the studied tonstein indicate its formation from volcanic ash of alkaline composition.

Keywords: tonsteins, volcanic ash, brown coal, early Cretaceous, Eastern Siberia

**Acknowledgements:** This research was funded by the Russian Science Foundation project no. 24-27-00314, https://rscf.ru/en/project/24-27-00314/. The authors are especially grateful to Galina P. Sidorova, Professor of Zabaikalsky State University, and Olga N. Sergacheva, Head of Technical Control Department of AO «Razrez Kharanorsky», for assistance in field work.

**For citation:** Vergunov A.V., Novoselov A.A., Deeva E.S., Shadrina S.S., Kenesbayev B.K. Chemical and mineral composition of altered volcanic ash in coals of the Kharanorskoe Deposit, Eastern Siberia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 170–184. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4861

## Введение

Торфообразующая среда является наиболее благоприятной для сохранения даже маломощных выпадений вулканического пепла [1]. Причиной этому служит низкоэнергетическая среда осаждения и быстрое накопление перекрывающих осадков. Благодаря этому слои вулканического пепла являются достаточно распространенными для угленосных толщ. Вулканический пепел, попадающий в неморскую углеобразующую среду, обычно преобразуется в каолинитовые аргиллиты, называемые тонштейнами.

Исследования, посвященные тонштейнам, охватывают прикладные и фундаментальные вопросы, которые касаются значения и применения измененного вулканического пепла в угленосных толщах [2, 3]. Эти исследования касаются вопросов применения тонштейнов для идентификации, корреляции и датировки угольных пластов, определения местоположения источника извержений вулканов, влияния на качество и элементный состав угля. Угли, содержащие вулканический пепел, рассматриваются в качестве потенциального источника критически важных металлов. Изучение тонштейнов помогает при восстановлении палеогеографических и палеотектонических условий образования угольных пластов. Тонштейны известны в палеозойских, мезозойских и кайнозойских угленосных отложениях [3]. Наиболее многочисленны находки в палеозойских углях, так как данный период характеризуется катастрофическими вулканическими извержениями. С этим связано наличие наибольшего числа работ, посвященных изучению тонштейнов из палеозойских отложений [2]. Находки мезозойских тонштейнов имеют сравнительно малую распространенность. Вместе с тем для меловых осадочных отложений известны случаи перехода тонштейнов в бентониты, находки слоев вулканического пепла, попавшего в различные седиментационные обстановки, что привело к различию в минеральном составе [4].

Однако пепел, попадающий в морские условия, обычно превращается в смектитовые отложения, известные как бентониты. Подтверждение того, что тонштейны являются неморскими измененными слоями вулканического пепла, аналогичными морским бентонитам, имело чрезвычайно важное значение для установления их геологического использования [1]. Обсуждение сходства и различий этих пород подробно рассмотрено в работе [2].

В угленосных отложениях мелового возраста известны находки как бентонитов, так и каолинитовых тонштейнов. Бентониты широко распространены во всех стратиграфических разрезах мелового периода на западе и севере Северной Америки. Тридцать слоев бентонитов, описанных в меловых разрезах восточной и западной канадской Арктики, а также Западного внутреннего бассейна, были использованы для оценки геохимических признаков вулканизма в пространстве и времени [5].

Другой пример: позднемеловая формация Ниобрара и группа сланцев Пьерр обнажены на всей территории западного Канзаса, Вайоминга, Монтаны и Южной Дакоты и содержат многочисленные пласты бентонита, образовавшиеся в результате субдукции плиты Фараллон вдоль западной окраины Северной Америки [6].

В нижнемеловых отложениях угольного месторождения Пис-Ривер анализ 75 вулканических глинистых слоев показал, что каолинит преобладает в глинистых слоях (тонштейнах) угленосных формаций Гетинг и Гейтс, тогда как иллит-смектит преобладает в глинистых слоях К-бентонита морской формации Мусбар [7].

К.М. Вааге в [4] также проследил каолинитовые неугольные тонштейны в дельтовых фациях нижнемеловой группы Дакота до морских смектитовых бентонитов вдоль северных предгорий Переднего хребта в Колорадо.

Наиболее изученным и широко обсуждаемым является измененный вулканический пепел в составе мелового угольного пласта С месторождения Эмери, Юта, США [8]. Благодаря комплексному подходу к изучению не только прослоев измененного вулканического пепла, но и вмещающих их углей, были установлены факторы влияния пепла на химический состав углей. А также установлен факт влияния вулканического пепла на нарушение процессов торфообразования [8].

В Забайкальском крае известно Харанорское месторождение бентонитов, представленное измененным вулканическим пеплом [7].

С этой токи зрения тонштейн из бурых углей Харанорского месторождения является уникальным объектом для исследования неморских измененных слоев вулканического пепла в угленосных отложениях мелового возраста. Предшествующие исследования подтвердили апопепловое происхождение тонштейна, обнаруженного в угольном пласте Новый-1а Харанорского буроугольного месторождения [9]. Полученные данные о составе и строении как самого преобразованного пеплового материала, так и вмещающего его угля, проливают свет на механизмы трансформации первичного вулканического пепла в субмономинеральный каолинитовый тонштейн. Данные исследования расширяют представления о процессах формирования угленосных отложений Забайкальского края.

# Геологическая обстановка

Тургино-Харанорская впадина, расположенная на юго-востоке Восточной Сибири в Забайкальском крае, характеризуется осадочными отложениями, представленными двумя основными свитами. Нижняя, тургинская свита, вулканогенно-осадочного происхождения, достигает мощности 1100 м и перекрывается угленосной кутинской свитой. Кутинская свита подразделяется на три горизонта. Нижний горизонт мощностью 280-300 м сложен преимущественно песчано-алевролитовыми породами (алевролиты, аргиллиты, песчаники) cepoзеленоватых оттенков, создающих пеструю окраску в разрезе. В его основании залегают конгломераты, стратиграфически лежащие на эффузивноосадочных образованиях раннемеловой тургинской свиты. Средний горизонт мощностью 240-260 м представляет собой чередование темно-серых аргиллитов, серых алевролитов и угольных пластов мощностью 0,5-1,0 м. Верхний горизонт мощностью 380-400 м выделяется наличием мощных угольных пластов и сложен песчаниками, алевролитами и реже аргиллитами [10].

Харанорское буроугольное месторождение, крупнейшее в Забайкальском крае, расположено в 260 км к юго-западу от Читы и занимает площадь около 85 км<sup>2</sup> (рис. 1). Месторождение активно разрабатывается АО «Разрез Харанорский» открытым способом. Объектом разработки служит группа

угольных пластов верхней части кутинской свиты, включающая до 20 угольных пластов. Ключевым пластом является пласт Новый-1, мощность которого достигает 49 м в северной части месторождения. В юго-восточном направлении происходит расщепление пласта Новый-1 на два пласта: Новый-1а (со средней мощностью 13,3 м) и Новый-1б (с мощностью 17-22 м, уменьшающейся до 6-10 м в юго-западной части). Стратиграфически выше залегает пласт Новый-2 (8,3 м), а ниже – пласты I (11-18 м) и II (4 м). Остальные пласты характеризуются мощностью не более 1 м. Угленосные отложения структурно формируют пологую брахисинклиналь, осложненную по краям серией небольших мульд, а в центральной части – разрывными нарушениями со значительной амплитудой (20-280 м) [10].

#### Опробование и методы анализа Опробование

Для исследования был выбран угольный пласт Новый-1а Харанорского буроугольного месторождения. Отбор проб проводился в разные годы на участках, вскрытых в результате угледобычи. В 2010 г. было отобрано 49 проб угля и 5 проб тонштейна из вертикального разреза пласта методом бороздового опробования (ширина борозды 5 см). Длина пробы варьировала от 3 до 200 см, что позволило охватить всю мощность пласта (26,9 м) и детально изучить тонштейн в четырёх точках. В 2021 и 2024 гг. проводилось более детальное опробование интервала пласта, вмещающего тонштейн, с целью проследить латеральную изменчивость его минералого-геохимических характеристик. Расстояние между сечениями отбора составляло 400 м. Интервал отбора проб составил до 2-50 см, при этом тонштейн мощностью 10 см опробовался послойно (по 5 см верхняя и нижняя часть). Такой подход позволяет выявить возможные стадии трансформации вулканического пепла в процессе преобразования. Все образцы угля и тонштейна были упакованы в полиэтиленовые пакеты для предотвращения загрязнения.



- Рис. 1. Расположение Харанорского угольного месторождения (1, 2); фрагмент геологической карты [11] (2). Условные обозначения: 1 – четвертичные отложения; 2–4 – меловые отложения: 2 – ножийская свита, 3 – кутинская свита, 4 – тургинская свита; 5 – верхняя юра – нижний мел: тулукуйская свита; 6 – юрские отложения; 7 – ундинодаинский комплекс трахибазальт-риодацитовый; 8 – шадоронский комплекс андезитдацитовый; 9, 10 – береинский комплекс габбро-плагиогранитовый: 9 – первая фаза. Долериты, габбродиориты, габбро, 10 – дайки перидотитов; 11 – верхнеуртуйский комлекс базальт-дацитовый; 12 – урулюнгуйский комплекс гранитовый; 13 – геологические границы: а – достоверные, b – несогласного залегания; 14 – разрывные нарушения; 15 – Харанорское месторождение
- Fig. 1. Location of the Kharanorskoe lignite deposit (1, 2); a fragment of the geological map [11] (2). 1 Quaternary deposits;
   2-4 Cretaceous deposits: 2 Nozhiyskaya Formation, 3 Kuti Formation, 4 Turga Formation; 5 Upper Jurassic-Lower Cretaceous: Tulukui Formation; 6 Jurassic deposits; 7 trachybasalt-rhyodacite Undino-Dainskiy complex; 8 andesite-dacite Shadoronskiy complex; 9, 10 gabbro-plagiogranite Bereinskiy complex: 9 first phase. Dolerites, gabbro-diorites, gabbro, 10 peridotite dikes; 11 basalt-dacite Verkhneurtuiskiy complex; 12 granite Urulunguiskiy complex; 13 geological boundaries: a actual, b discordant bedding; 14 faults; 15 Kharanorskoe deposit

# Аналитические методы

В исследовании применялись современные аналитические методы, такие как атомно-эмиссионая спектрометрия с индуктивно связанная плазмой (ICP-AES), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) и инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА).

ИНАА был выполнен в ядерно-геохимической лаборатории отделения геологии Национального исследовательского Томского политехнического университета (ТПУ) (исполнитель А.Ф. Судыко). Для определения элементов использовались навески 200 мг для угля и 100 мг для породных прослоев. Всего в угле, и породных прослоях во всех пробах измерено 29 химических элементов (Na, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Ag, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Au, U и Th). Нейтронное облучение образцов проводилось на исследовательском реакторе ИРТ-Т Инженерной школы ядерных технологий ТПУ.

Химические анализы проводились также методами ICP-MS и ICP-AES в Аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН. Содержание элементов в углях и породах оценивалось без предварительного озоления методом открытого кислотного разложения (HClO<sub>4</sub>+HNO<sub>3</sub>+HF). Всего методом ICP-MS исследовано 47 элементов (Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Th и U). Предварительное озоление образцов угля проводили при температуре не выше 600 °С. Полученную золу затем сплавляли в платиновых тиглях с LiBO2 в соотношении образец/плавитель 1:3 при T=1050 °C с последующим растворением расплава в 5 % HNO3, выпариванием до минимального объема, обработкой HF и нагреванием для удаления Si и B как летучих фторидных соединений.

Основные элементы (Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P в пересчете на оксиды) определялись методом ICP-AES в режиме радиального наблюдения плазмы на спектрометре iCAP 7600 Duo (Thermo Scientific, США). Содержание кремнезема в породах определялось весовым методом после разложения исследуемого материала сплавлением с безводным карбонатом натрия.

Концентрацию ртути в пробах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре RA915+ с программным обеспечением RA915P (ПНД Ф 16.1:2.23–2000). Анализ образцов угля и горных пород проводили с использованием пиролитической приставки PIRO-915 (метод пиролиза). Диапазон измерения массовой доли общей ртути в пробах составил от 1 мкг/кг до 10 мк/кг. Анализ на ртуть проводился в отделении геологии ТПУ. Дополнительное изучение минерального, гранулометрического состава, а также ряда литологических характеристик проводилось путем анализа тонких просвечивающих петрографических шлифов с использованием поляризационного микроскопа Olympus-BX53MTRF.

Диагностика минерального состава неугольных прослоев, в том числе глинистых минералов, проводилась методом рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре RIGAKU ULTIMA IV с реализацией рентгеновской пленочной съемки в геометрии Брега-Брентано (исполнитель Е.С. Деева). Дифрактограммы снимались при следующих параметрах: анод Си, напряжение рентгеновской трубки 40 кВ, ток 30 мА, мощность 1,2 кВт, скорость съемки 1°/мин, шаг 0,02°, углы съемки 2 $\Theta$  от 5° до 70°. Для повышения качества рентгеноструктурного анализа и идентификации минералов с низким содержанием использовались специальные методы обработки проб [12]. Количественный минералогический анализ всех данных по горным породам был выполнен с помощью анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения PDXL и Siroquant.

Микроминеральные исследования проводились на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе Tescan Lyra 3 XMH + EDS AZtec X-Max 80 Standart в лаборатории микро- и наноисследований аналитического центра ДВГИ ДВО РАН (оператор А.В. Поселюжная).

# Результаты

# Визуальная диагностика тонштейна

Мощность тонштейна колеблется от 8 до 10 см (рис. 2, А, В). Контакты с вмещающим углем всегда четкие, цвет светло-серый за счет низкого содержания органического вещества. Тонштейн является латерально непрерывным и прослеживается на всей площади месторождения, вскрытой горными работами. В полевом образце тонштейн имеет раковистую и кремнеподобную поверхность излома. Тонштейн однороден, без ярко выраженной слоистости. Непосредственно в самом породном прослое диагностируются включения растительных остатков. Всё это позволяет отчетливо диагностировать данный прослой визуально в разрезе угольного пласта.

Несмотря на простую визуальную диагностику тонштейна, подобные слои измененного вулканического пепла редко описываются под таким термином. Чаще всего данные породы относят к аргиллитам. Это затрудняет поиск подобных породных прослоев при изучении данных по результатам бурения скважин и литературных источников. Единственным надежным методом диагностики тонштейнов в угольных пластах является диагностика таких пород непосредственно во вскрытом угольном пласте и дополнительное изучение с помощью лабораторных методов. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2024. Т. 335. № 11. С. 170–184 Вергунов А.В. и др. Химический и минеральный состав измененного вулканического пепла в углях Харанорского ...



**Рис. 2.** Тонштейн в угольном пласте Новый-1а: А) положение тонштейна в угольном пласте; В) детальный вид тонштейна

Fig. 2. Tonstein in the Novy-1a coal seam: A) tonstein position in a coal seam; B) tonstein detailed view

Наиболее доступным методом диагностики тонштейнов является изучение породы в шлифах. Несмотря на процессы преобразования исходного вулканического пепла в тонштейнах сохраняется реликтовая структура вулканогенных пород (рис. 3).



- Рис. 3. Петрографический состав тонштейна: А, В структура тонштейна; С, D – вермикула каолинита; Е, F – кристалл эпидота. Оптическая микроскопия в проходящем свете: николи скрещены (слева), николи параллельны (справа)
- **Fig. 3.** Petrographic composition of the tonstein: A, B Tonstein structure; C, D – Kaolinite vermicule; E, F – Epidote crystal. Transmitted light optical microscopy: crossed nicols (left), parallel nicols (right)

Основная масса породы представлена смесью глинистых минералов с примесью терригенных и вулканогенных зерен (рис. 3, А, В). Вулканогенные частицы представлены в основном кремнистыми агрегатами со стекловатой структурой. Они имеют сглаженную округлую форму, равномерно распределены в объеме породы и имеют среднекрупноалевритовую размерность. Терригенные обломки представлены слабо окатанными и плохо сортированными средне алевритовыми и мелкопесчаными зернами, преимущественно полевошпато-кварцевого состава. Кварцевые зерна имеют следы растворения и регенерационные каемки на поверхностях, обломки полевых шпатов часто со следами растворения, многие зерна частично замещены глинистыми минералами. Наблюдаются единичные зерна акцессорных минералов, представленные хорошо сохранившимися продолговатыми кристаллами эпидота (рис. 3, E, F) (размер зерна до 0,15 мм в длину).

Глинистые минералы формируют сплошные массы, большая часть агрегатов со следами преобразования, наблюдаются отдельные глинистоорганические агрегаты, реже – глинистокарбонатные пелитоморфные микроагрегаты. Наблюдаются отдельные, зачастую нарушенные механически, вермикулы каолинита (рис. 3, С, D).

#### Минеральный состав тонштейна

Каолинит является преобладающей фазой в составе тонштейна (табл. 1). Второстепенными по количественному содержанию являются кварц, КПШ и иллит/мусковит. В верхней части тонштейна диагностируется наличие смешаннослойных образований. Нижняя часть тонштейна характеризуется наличием небольшого количества кальцита. Отмечается незначительное различие в содержании каолинита в верхней и нижней частях тонштейна. При исследовании микроминерального состава тонштейна найдены разнообразные акцессорные минералы, такие как циркон, ильменит, сфалерит, целестин, фосфаты РЗЭ.

Среди цирконов встречаются хорошо ограненные кристаллы. Отмечаются зерна как с присутствием примеси гафния, так и без него. В кристаллах циркона диагностируются пустоты в виде каверн, что свидетельствует о возможном растворении в процессе преобразования пирокластического материала. Находки корродированных кристаллов циркона известны в тонштейнах из пермских углей Бейского месторождения Минусинского угольного бассейна России [13].

**Таблица 1.** Минеральный состав тонштейна **Table 1.** Tonstein mineral composition

	Верхняя	Нижняя
Минерал	часть	часть
Mineral	Upper part	Lower part
	Khar-9	Khar-8
Каолинит/Kaolinite	75,1	77,5
Кварц/Quartz	15,0	13,1
КПШ/K-feldspar	2,8	3,3
Иллит/Мусковит/Illite/Muscovite	5,6	4,8
CCO/ML	1,5	-
Кальцит/Calcite	-	1,3

Примечание: CCO – смешаннослойные образования. Note: ML – mixed-layer clay mineral.

В тонштейне также обнаружены зерна титановых минералов, преимущественно ильменита. Они представлены как фазами без четкой огранки, состоящими из железа и титана, так и фазами, содержащими примесь марганца. На рис. 4, А видно зерно ильменита с отверстиями, образование которых, вероятно, связано с процессами преобразования первичного вулканического пепла.

Анатаз является распространенным вторичным минералом в тонштейнах и, как предполагается, представляет собой продукты переосаждения химически выщелоченных лабильных компонентов в исходном пепловом материале [14]. Так, в тонштейне Фаер Клей (Кентукки) обнаружен измененный кристалл ильменита, в котором железо было выщелочено, оставив сетчатую структуру из TiO<sub>2</sub> (анатаза) [1]. К выводу о том, что лейкоксен является продуктом изменения анатаза пришли исследователи при изучении образца тонштейна из позднепермских угленосных толщ западной провинции Гуйчжоу, юго-западный Китай [15].

О находке необычного минерала оксида титана со следами Si и Al и коллоформным габитусом сообщается в работе, посвященной тонштейну из карбоновых углей Бейского месторождения Минусинского бассейна России [16] и углям из шахты Гуанбанвусу в Китае [17].





*Fig. 4. A)* ilmenite grain in the tonstein; *B*) crystal of Nb-Si-Al composition

Титан, как правило, характеризуется низкой миграцией, и его перераспределение в процессе преобразования вулканического пепла в основном ограничивается локальным перемещением в пределах отдельных слоев. Однако в определенных условиях титан может приобретать относительную подвижность, формируя минеральные оторочки вокруг органического вещества, что часто наблюдается на границе тонштейна и угля [18].



**Рис. 5.** А) агрегат монацита-(Се) на зерне ТіО2; В) увеличенный фрагмент, с изображением монацита-(Се) на поверхности зерна ильменита; 1 и 2 – спектр EDS точек 1 и 2 на рис. 5, В соответственно

**Fig. 5.** A) Monazite-(Ce) aggregate on a TiO<sub>2</sub> grain; B) enlarged fragment showing monazite-(Ce) on the surface of ilmenite grain; 1 and 2 – EDS spectra of points 1 and 2 on Fig. 5, B, respectively

Также в тонштейне обнаружена минеральная Nb-содержащая фаза, по составу близкая к группе пирохлора (рис. 4, В). Диагностируются фосфаты легких и тяжелых РЗЭ. Легкие РЗЭ представлены монацитом, преимущественно монацитом-(Се). В ряде фаз наблюдается примесь тория. Тяжелые РЗЭ представлены ксенотимом-(Ү). Ксенотим встречается как в виде отдельных фаз, так и в виде микровключений на поверхности цирконов. На зерне, состоящем из TiO<sub>2</sub> (рис. 5, А), сформировался агрегат, состоящий из монацита-(Се) (рис. 5, В).

Помимо минеральной составляющей в тонштейне присутствует органическое вещество. Об этом свидетельствует визуальная диагностика в полевом образце и результаты изучения шлифов (рис. 3). Органическое вещество присутствует как в рассеянном виде, так и в форме включений угля и растительных остатков.

#### Химический состав тонштейна

Содержание основных породообразующих элементов в составе тонштейна, а также в его верхней и нижней частях, приведено в табл. 2. Так как тонштейн представляет собой глинистую породу, состоящую преимущественно из каолинита, химический состав породного прослоя сравнивается с кларком для глинистого сланца [19] и с составом идеального каолинита [2]. Химический состав исследованного тонштейна приближается к составу чистого каолинита. Незначительное снижение содержания  $Al_2O_3$  в тонштейне по сравнению с теоретическим составом каолинита объясняется присутствием в нем реликтового кварца.

По сравнению со средним составом глинистых сланцев [19], тонштейн характеризуется повышенным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание других породообразующих элементов в тонштейне понижено.

Отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для идеального каолинита составляет 1,18, для изученного тонштейна этот показатель составляет 1,36–1,41. Более высокое значение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для тонштейна объясняется пониженным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в его составе. Для глинистых сланцев данный показатель составляет 3,03, что связано с повышенным содержанием SiO<sub>2</sub> и низким значением для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Титановый модуль (TM), определяемый как отношение  $TiO_2/Al_2O_3$ , является информативным геохимическим показателем, который может быть использован для оценки вклада пирокластического материала в формирование осадочных пород. В исследованном тонштейне титановый модуль составляет 0,012–0,013. Низкие значения TM ( $TiO_2/Al_2O_3 < 0,02$ ), согласно [20], свидетельствуют о преобладании кислой вулканической пирокластики, в то время как более высокие значения ( $TiO_2/Al_2O_3 > 0,06$ ) характерны для основных вул-

канических пород. Промежуточные значения ТМ могут указывать на присутствие пирокластики среднего или щелочного состава. Титановый модуль широко применяется в качестве дополнительного критерия при реконструкции первичного состава измененного пеплового материала [3].

**Таблица 2.** Концентрации петрогенных оксидов (вес. %) тонштейна пласта Новый-1а

Table 2.	Concentrations of	of major	oxides	(wt	%)	of	ton-
	stein in the Novy-	-1a seam					

Элемент Element	Верхняя часть Upper part Khar-9	Нижняя часть Lower part Khar-8	Becь тонштейн Whole tonstein Khar-15	Кларк глинистых сланцев [19] Clay shale Clarke value [19]	Каолинит [2] Kaolinite [2]
SiO <sub>2</sub>	46,9	47,6	46,4	50,3	46,5
TiO <sub>2</sub>	0,43	0,41	0,41	0,50	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,2	33,7	34,0	16,6	39,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	0,39	0,34	6,70	-
MnO	0,003	0,003	0,003	0,120	-
MgO	0,17	0,17	0,15	2,75	-
CaO	0,24	0,22	0,19	3,10	-
Na <sub>2</sub> O	0,021	0,023	0,015	1,38	-
K20	0,60	0,66	0,63	3,28	-
P2O5	0,028	0,027	0,042	0,18	_
LOI	17,0	16,8	17,8	-	13,96
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,37	1,41	1,36	3,03	1,18
TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,013	0,012	0,012	0,030	-

Значения микроэлементов в тонштейне приведены в табл. 3. По сравнению со средним составом глинистых сланцев [19] тонштейн из угольного пласта Новый-1а обогащен Ga, Nb, Ta, Sn, Hf, Th и U.

В распределении редких элементов по мощности тонштейна наблюдается тенденция к увеличению концентраций в верхней его части. Так, содержание Ga изменяется от 40,1 г/т в нижней его части до 41,7 г/т в верхней, составляя в среднем для прослоя 41,0 г/т. Аналогичная закономерность характерна для Nb (верхняя часть – 46,3; нижняя – 47,7, среднее 46,4 г/т), Sn (5,95; 6,10, среднее 5,18 г/т), Hf (10,4; 11,6, по простиранию прослоя варьирует от 8,47 до 10,3 г/т), Th (13,7; 15,4, по простиранию прослоя составляет от 13,5 до 17,3 г/т) и U (8,07; 8,78, по простиранию прослоя изменяется от 7,82 до 8,12 г/т). Содержание Та также возрастает к верхней части тонштейна и составляет 8,96 в нижней и 10,7 верхней, по простиранию прослоя варьирует от 8,70 до 9,22 г/т.

Геохимические особенности тонштейна, в частности обогащение определенными химическими элементами, вероятно, отражают состав первичного материала, которым, судя по всему, служил вулканический пепел, попавший в болотную среду.

Таблица З.	Концентрации	микроэлементов	(г/т)	6
	тонштейне			

Table 3.	Concentrations of trace elements (ppm) in to	)n
	stein	

Элемент Element	Верхняя часть Upper part Khar-9	Нижняя часть Lower part Khar-8	Весь тонштейн Whole tonstein Khar-15	Кларк глинистых сланцев [19] Clay shale clarke value [19]
Li	13,3	12,7	13,5	46,0
Be	0,47	0,53	0,54	2,80
Sc	2,66	2,68	2,57	15,0
V	14,5	14,6	13,7	120
Cr	8,12	7,62	8,12	76,0
Со	0,61	0,92	0,81	19,0
Ni	2,16	2,96	2,41	47,0
Cu	5,35	6,07	5,45	36,0
Zn	16,5	28,2	22,8	52,0
Ga	41,7	40,1	41,0	16,0
Ge	1,94	1,43	1,65	2,00
As	4,85	3,70	4,77	9,30
Se	0.49	0.45	0.48	0.36
Rh	21.1	22.8	22.0	130
Sr	63.1	60.0	56.5	240
Y	8.95	8.89	8.76	31.0
Zr	171	156	142	190
Nb	47,7	46,3	46,4	11,0
Мо	0,71	1,02	0,65	1,60
Cd	0,45	0,56	0,51	1,00
Sn	6,10	5,95	5,18	3,50
Sb	0,54	0,54	0,57	1,00
Те	0,03	0,03	0,03	0,01
Cs	2,55	2,63	2,33	10,0
Ba	115	119	118	460
La	28,1	29,6	29,8	48,0
Ce	53,9	56,2	55,4	75,0
Pr	4,72	4,90	4,88	10,0
Nd	20,3	21,1	21,1	36,0
- Sin Eu	3,05	3,87	3,82	8,00
Gd	2.62	2 70	2.68	5.80
Th	0.37	0.37	0.37	0.83
Dv	1.63	1.64	1.62	4.40
Но	0.30	0.29	0.29	0.70
Er	0,88	0,86	0,87	1,90
Tm	0,12	0,12	0,12	0,60
Yb	0,97	0,97	0,99	2,50
Lu	0,11	0,11	0,11	0,39
Hf	11,6	10,4	10,3	5,00
Та	10,7	9,0	9,2	1,40
W	2,62	2,59	2,61	2,60
Au, ppb	2,0	1,6	1,9	6,50
Hg	0,262	0,291	0,286	0,089
11 ph	0,20	0,20	0,18	1,30
<u>Р</u> р ТЪ	/,45 15 /	0,29	0,39 12 F	14,0
1 [] ] T	13,4 8 79	13,7	13,5	10,0
REE	118	123	122	195
REY	127	132	131	226

Для изученного тонштейна отмечается наличие отрицательной Еu-аномалии (рис. 6). Такие аномалии характерны для кислых и щелочных туфогенных горизонтов. Например, более контрастными европиевыми аномалиями характеризуются кислые и щелочные туфы в углях Сибири [13] и тонштейн кислого состава из пласта Fire Clay [21]. Для пирокластики среднего и основного состава не свойственно наличие Eu-аномалии. Также терригенные прослои характеризуются отсутствием подобной аномалии и имеют практически горизонтальный график распределения РЗЭ.



**Рис. 6.** Распределение РЗЭ в тонштейне пласта Новый-1а (Khar-15), в тонштейне Fire Clay (FC), в прослое пласта XI Кузбасс (XI) и в партинге пластов XXX–XXXа в Минусинском бассейне (XXX). Нормировано на кларк в верхней континентальной земной коре [22]

Fig. 6. REE distribution in the tonstein of the Novy-1a seam (Khar-15), in the Fire Clay (FC) tonstein, in the parting of the XI Kuzbass seam (XI), and in the parting of the XXX–XXXa seams in the Minusinsk Basin (XXX). Normalized to the Clarke value in the upper continental crust [22]

Все вышеприведенные факты свидетельствуют о формировании тонштейна из вулканического пепла, преобразованного в болотной среде. Геохимические особенности каолинитового тонштейна обусловлены составом туфогенного материала, послужившего для формирования партинга. Особенности диагностированных минеральных зерен со следами растворения свидетельствуют о протекающих процессах перераспределения химических элементов как в пределах туфогенного горизонта, так и за его пределами во вмещающих углях.

#### Обсуждение результатов Исходный состав пеплов тонштейна в пласте Новый-1а

Как было указано выше, минералогогеохимические особенности тонштейна, вероятно, обусловлены составом исходного вулканического пепла. В научных исследованиях, посвященных восстановлению состава преобразованного в тонштейны туфогенного материала, сформировался надежный комплекс методов. Данный комплекс основан на соотношении химических элементов относительно инертных в условиях гипергенеза. Ранее при использовании такого комплекса методов был восстановлен исходный состав пеплового материала, из которого сформировался тонштейн [9]. Было установлено, что тонштейн сформировался при участии кислой щелочной пирокластики (трахидацит).

Важной особенностью является высокая концентрация Nb, Y, Zr, Hf, Ta в угле на контакте с тонштейном. Отмечается отчетливая приуроченность наибольших концентраций к породному прослою, что позволяет связать их генезис. Высокие концентрации такого спектра элементов типичны для щелочной пирокластики. Подобные случаи описаны в работах, посвященных туфогенным горизонтам щелочного состава в Китае [3, 23] и России [21]. Таким образом, полученные в результате данные позволяют сделать вывод, что тонштейн сформировался при участии кислой щелочной пирокластики (трахидацит).

#### Влияние на химический состав углей

Характерной особенностью тонштейнов является наличие повышенных концентраций отдельных редких элементов в углях вблизи контакта с ними. Анализ распределения редких элементов в угле, вмещающем тонштейн, показал, что максимальные концентрации Nb, Ta, Zr, Hf, REE, Y, Th и U приурочены к зонам непосредственного контакта с этим прослоем.

Вблизи контакта с тонштейном угли обогащены рядом элементов, что подтверждает влияние вулканического пепла на их состав. Наиболее выраженные аномалии (превышающие кларк в разы) характерны для Nb, Ta, Hf, REE, Y, Th и U, причем максимумы их концентраций приурочены к зонам непосредственно над и под прослоем (рис. 7). Более широкие зоны обогащения Nb и Y указывают на их повышенную подвижность в гипергенных условиях. Zr распределен относительно равномерно. Повышенная концентрация Ti также отмечена только вблизи тонштейна, в то время как в пробах угля на удалении от прослоя содержание Ti соответствует кларковому уровню.

Таким образом, вулканический пепел, сформировавший тонштейн, послужил источником редких элементов для вмещающих углей. Набор элементов, которыми обогащен уголь, характерен для щелочной пирокластики.

Как обсуждалось выше при анализе данных, существует факт миграции вещества внутри пеплового горизонта и вынос химических элементов за пределы прослоя во вмещающий уголь. Об этом свидетельствуют как повышенные концентрации химических элементов в угле на контакте с прослоем, так и следы растворения на минералах-носителях.



**Fig. 7.** Ta and Nb distribution in coal ash in the vertical section of the Novy-1a seam
Однако специалистами отмечается [24], что накопление редких элементов-примесей в меловых углях мира, по сравнению с каменноугольнопермским периодом, редко связано с вулканическим пеплом. В ходе исследования установлено, что набор элементов, обусловленный щелочным составом исходного пепла, формирует редкометалльную специфику вмещающего тонштейн угля. Зона обогащения ограничивается несколькими сантиметрами над и под тонштейном. Данная информация представляет интерес для понимания процессов миграции элементов-примесей в угле и может быть полезна для реконструкции обстановок осадконакопления и оценки влияния пеплового материала на процессы торфонакопления.

### Условия накопления вулканического пепла в углях месторождения

Анализ данных о растительности в период накопления отложений кутинской свиты Харанорского месторождения свидетельствует о континентальной обстановке при накоплении фитомассы [25]. Угленосная толща Харанорского месторождения характеризуется сложным строением и представлена переслаиванием озерных, болотных, речных и пролювиальных фаций, для которых типична высокая пространственная изменчивость.

Исследования изотопного состава каолинита тонштейна Харанорского месторождения [26] указывают на формирование каолинита при несколько повышенной температуре (около 30 °C) по сравнению с каолинитом выветривания. Это может быть связано с более теплым климатом в меловом периоде в Забайкалье или с образованием каолинита на стадии диагенеза под влиянием геотермического градиента. Легкий изотопный состав водорода ( $\delta D_{VSMOW}$ =от –130 до –140 ‰) свидетельствует об участии метеорных вод в формировании каолинита, что подтверждает наличие континентальных фациальных условий углеобразования для Харанорского месторождения, вне зон влияния морских вод.

Вероятнее всего, повышенная температура формирования каолинита связана с процессами, протекающими на стадии диагенеза, так как на данном этапе происходит гидролиз алюмосиликатных минералов и вулканического стекла в субмономинеральную глину [1]. К тому же изменения в составе углеобразующих растений свидетельствуют о похолодании климата в конце апта – начале альба [25].

Особенности изученного тонштейна в полевой обстановке, минеральный и химический состав указывают на его воздушно-осадочное вулканическое происхождение за короткий промежуток времени. Согласно выводам Б.Ф. Бохора и Д.М. Триплехорна [1] уплотнение вулканического пепла после осаждения и последующего захоронения про-

исходит как 5:1. Исходя из этого можно предположить, что тонштейн мощностью 8–10 см сформировался из слоя вулканического пепла толщиной 40–50 см. Такая мощность исходного вулканического слоя могла быть обеспечена за счет близкого расположения источника извержения. Либо в связи с мощным катастрофическим извержением, которое обеспечило огромный объем вулканического пепла, распространяемого на обширные территории.

Время формирования угленосных отложений кутинской свиты Харанорского месторождения пришлось на апт-альб [25]. На территории Юго-Восточного Забайкалья в этот момент времени шла вторая стадия позднемезозойского этапа тектонического развития. В позднеюрско-раннемеловую эпоху в результате активного континентального рифтогенеза формировалась характерная бимодальная вулканическая ассоциация, включавшая трахибазальты (с повышенным содержанием титана), дациты, трахидациты, риолиты, трахириолиты, а также субщелочные риолиты [27]. Этот тип магматизма широко проявлен в рифтовых структурах Монголо-Охотского пояса. Для Харанорской впадины этот этап отразился в виде вулканитов тургинской свиты.

Наиболее близкими по химическому составу к тонштейну Харанорского месторождения оказались трахириолиты и трахириодациты Западно-Забайкальской и Восточно-Монгольской вулканической провинции [28].

## Заключение

В работе исследован минералого-геохимический состав тонштейна из угольного пласта Новый-1а Харанорского буроугольного месторождения. Минеральный состав тонштейна представлен каолинитом, кварцем, полевым шпатом. Акцессорные минералы представлены цирконом, ильменитом, монацитом-(Се), ксенотимом-(Ү). Тонштейн характеризуется высокими концентрациями Ga, Nb, Hf, Ta, Hg, Th и U. Положение в разрезе угольного пласта, минеральный состав, структурно-текстурные и геохимические особенности тонштейна позволили установить его вулканогенную природу.

Исследования выявили обогащение углей пласта Новый-1а рядом литофильных редких элементов, характерных для кислой и щелочной пирокластики. Наиболее высокие концентрации (РЗЭ, Zr, Nb, Y, Ta, Hf, Th и U) отмечены вблизи контакта угля с тонштейном. Полученные данные подтверждают вулканогенную природу тонштейна и указывают на существенную роль вулканизма в формировании геохимических особенностей Харанорского месторождения.

Большая мощность тонштейна свидетельствует либо о близком расположении источника извержения, возможно, на территории региона, либо о катастрофическом характере извержения, обеспечившем выброс большого объема пеплового материала, и переноса его на большие расстояния. Накопление угленосных отложений Харанорского месторождения пришлось на этап магматизма, характерного для многочисленных рифтогенных впадин Монголо-Охотского пояса. Наиболее близкими по химическому составу оказались трахириолиты и трахириодациты Западно-Забайкальской и Восточно-Монгольской вулканических провинций.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bohor B.F., Triplehorn D.M. Tonsteins: altered volcanic-ash layers in coal-bearing sequences // Boulder, Colorado, Geological Society of America Special Paper, 1993. – 258 p. DOI: 10.1130/ SPE285-p1.
- Spears D.A. The origin of tonsteins, an overview, and links with seatearths, fireclays and fragmental clay rocks // International Journal of Coal Geology. – 2012. – Vol. 94. – P. 22–31. DOI: 10.1016/j.coal.2011.09.008.
- Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: a review of their nature and significance / S. Dai, C.R. Ward, I.T. Graham, D. French, J.C. Hower, L. Zhao, X. Wang // Earth-Science Reviews. – 2017. – Vol. 175. – P. 44–74. DOI: 10.1016/j.earscirev.2017.10.005.
- 4. Waage K.M. Stratigraphy and refractory clayrocks of the Dakota group along the northern Front Range, Colorado // U.S. Geological Survey Bulletin. 1961. Vol. 1102. P. 154. DOI: 10.3133/b1102.
- DeCelles P.G. Late Cretaceous-Paleocene synorogenic sedimentation and kinematic history of the Sevier Thrust Belt, Northeast Utah and Southwest Wyoming // Geological Society of America Bulletin. – 1994. – Vol. 106. – P. 32–56. DOI: 10.1130/0016-7606(1994)106%3C0032:LCPSSA%3E2.3.CO;2.
- Spears D.A., Duff P.M.D. Kaolinite and mixed-layer illite-smectite in Lower Cretaceous bentonites from the Peace River coalfield, British Columbia // Canadian Journal of Earth Sciences. – 1984. – Vol. 21. – P. 465–476. DOI: 10.1139/e84-050.
- 7. Белоусов П.Е., Крупская В.В. Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья // Георесурсы. 2019. Т. 21. № 3. С. 79–90. DOI: 10.18599/grs.2019.3.79-90.
- 8. Crowley S.S., R.W. Stanton, Ryer T.A. The effects of volcanic ash on the maceral and chemical composition of the C coal bed, Emery Coal Field, Utah // Organic Geochemistry. 1989. Vol. 14. P. 315–331. DOI: 10.1016/0146-6380(89)90059-4.
- Минералогия и геохимия тонштейна из угольного пласта Новый-1а Харанорского месторождения (Забайкальский край) / А.В. Вергунов, С.И. Арбузов, Б.Р. Соктоев, С.С. Ильенок, И.Ю. Чекрыжов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 8. – С. 15–26. DOI: 10.18799/24131830/2022/8/3677.
- 10. Угольная база России. Т. IV. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири (Тунгусский и Таймырский бассейн, месторождения Забайкалья). М.: ЗАО «Геоинформарк», 2001. 493 с.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200000: Издание второе Серия Приаргунская. Лист М-50-XV, XXI (Борзя, Даурия) / под ред. В.В. Старченко. – М.: МФ ВСЕГЕИ, 2015.
- 12. Moore D.M., Jr. Reynolds R.C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford; Oxford University Press (OUP), 1989. 332 p.
- Вергунов А.В., Арбузов С.И., Соболенко В.М. Минералогия и геохимия тонштейнов в углях Бейского месторождения Минусинского бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 2. – С. 155–166. DOI: 10.18799/24131830/2019/2/116.
- Mineralogy of the volcanic-influenced Great Northern coal seam in the Sydney Basin, Australia / L. Zhao, C.R. Ward, D. French, I.T. Graham // International Journal of Coal Geology. – 2012. – Vol. 94. – P. 94–110. DOI: 10.1016/j.coal.2011.09.010.
- 15. Mineralogical and geochemical characteristics of altered volcanic ashes (tonsteins and K-bentonites) from the latest Permian coal-bearing strata of western Guizhou Province, southwestern China / M. Shen, S. Dai, I.T. Graham, V.P. Nechaev, D. French, F. Zhao, L. Shao, S. Liu, J. Zuo, J. Zhao, K. Chen, X. Xie // International Journal of Coal Geology. 2021. Vol. 237. 103707. DOI: 10.1016/j.coal.2021.103707.
- 16. An unusual occurrence of ferroan magnesite in a tonstein from the Minusinsk Basin in Siberia, Russia / L.N. Thompson, R.B. Finkelman, S.I. Arbuzov, D.H. French // Chemical Geology. – 2021. – Vol. 568. – 120131. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2021.120131.
- Mineralogical and geochemical compositions of the coal in the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, China: further evidence for the existence of an Al (Ga and REE) ore deposit in the Jungar Coalfield / S. Dai, Y. Jiang, C.R. Ward, L. Gu, V.V. Seredin, H. Liu, D. Zhou, X. Wang, Y. Sun, J. Zou, D. Ren // International Journal of Coal Geology. – 2012. – Vol. 98. – P. 10–40. DOI: 10.1016/j.coal.2012.03.003.
- 18. Минералого-геохимическая идентификация продуктов эксплозивного вулканизма в углях Минусинского бассейна / С.И. Арбузов, С.С. Ильенок, А.В. Вергунов, М.В. Шалдыбин, В.М. Соболенко, П.Е. Некрасов // Петрология магматических и метаморфических комплексов: Материалы IX Всероссийской конференции с международным участием. Томск, 28 ноября 02 декабря 2017. Томск: Томский центр научно-технической информации, 2017. № 9. С. 35–37.
- 19. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия. 2003. № 7. С. 785–792.
- 20. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. СПб: Наука, 2000. 479 с.
- Mineralogy and geochemistry of rare metal (Zr-Nb-Hf-Ta-REE-Ga) coals of the seam XXX of the Izykh Coalfield, Minusinsk Basin, Russia: Implications for more widespread rare metal mineralization in North Asia / A.V. Vergunov, S.I. Arbuzov, D.A. Spears, A.S. Kholodov, S.S. Ilenok // International Journal of Coal Geology. – 2024. – Vol. 289. – 104542. DOI: 10.1016/j.coal.2024.104542.
- Geology and petroleum potential of Upper Cretaceous and Tertiary strata, BeaufortMackenzie area, Northwest Canada / J. Dixon, J. Dietrich, L.R. Snowdon, G. Morrel, D.H. McNeil // AAPG Bulletin. – 1992. – Vol. 76. DOI: 10.1306/bdff892a-1718-11d7-8645000102c1865d.

- Geochemistry, mineralogy and genesis of rare metal (Nb-TaZr-Hf-Y-REE-Ga) coals of the seam XI in the south of Kuznetsk Basin, Russia / S.I. Arbuzov, D.A. Spears, A.V. Vergunov, S.S. Ilenok, A.M. Mezhibor, V.P. Ivanov, N.A. Zarubina // Ore Geology Reviews. – 2019. – Vol. 113. – 103073. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2019.103073.
- Metalliferous coals of Cretaceous age: a review / S. Dai, S.I. Arbuzov, I.Y. Chekryzhov, D. French, I. Feole, B.C. Folkedahl, I.T. Graham, J.C. Hower, V.P. Nechaev, N.J. Wagner, R.B. Finkelman // Minerals. – 2022. – Vol. 12. – 1154. DOI: 10.3390/min12091154.
- Bugdaeva E.V. The Early Cretaceous flora of Transbaikalia. Aspects of nonmarine Cretaceous geology // Aspects of nonmarine Cretaceous geology. – 1992. – P. 193–199.
- 26. Блохин М.Г., Арбузов С.И., Чекрыжов И.Ю. Исследование изотопных отношений кислорода и водорода как показателей природных условий формирования каолинита тонштейнов, кор выветривания и аргиллизита // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333. № 12. С. 46–60. DOI: 10.18799/24131830/2022/12/3894.
- Андреева Ю.С., Сасим С.А., Дриль С.И. Геохимия и петрогенезис позднемезозойских вулканитов Торейской и Харанорской впадин (Восточное Забайкалье) // Известия Иркутского государственного университета. Серия Науки о Земле. – 2020. – Т. 33. – С. 3–20. DOI: 10.26516/2073-3402.2020.33.3.
- 28. Перетяжко И.С., Савина Е.А., Дриль С.И. Трахибазальт-трахит-трахириолитовый раннемеловой вулканизм Нилгинской депрессии (Центральная Монголия): источники и эволюция состава магм в условиях континентального рифтогенеза // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 12. С. 2101–2128. DOI: 10.15372/GiG20181211.

### Информация об авторах

**Алексей Викторович Вергунов**, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории седиментологии и эволюции палеобиосферы, доцент кафедры физической географии и экологии, Тюменский государственный университет, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6; alexeivergunov@rambler.ru; https://orcid.org/0000-0001-5374-6138

Андрей Андреевич Новоселов, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры физической географии и экологии, младший научный сотрудник лаборатории седиментологии и эволюции палеобиосферы, Тюменский государственный университет, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6; mr.andreygeo@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-8589-2316

**Елена Сергеевна Деева**, кандидат геолого-минералогических наук, руководитель группы литологии, AO «ТомскНИПИнефть», Россия, 634050, г. Томск, пр. Мира, 72; инженер-исследователь отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; deevael@yandex.ru; https://orcid.org/0009-0000-2324-1032

**Софья Сергеевна Шадрина**, лаборант-исследователь лаборатории седиментологии и эволюции палеобиосферы, Тюменский государственный университет, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6; ассистент кафедры биологической химии, Тюменский государственный медицинский университет Минздрава России, Россия, 625023, г. Тюмень, ул. Одесская, 54; shadrina\_s\_s0@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-8477-1640

Бахтияр Кайратович Кенесбаев, ассистент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; kenesbayevbk@tpu.ru; https://orcid.org/0009-0003-0769-3428

Поступила в редакцию: 10.10.2024 Поступила после рецензирования: 24.10.2024 Принята к публикации: 28.10.2024

### REFERENCES

- 1. Bohor B.F., Triplehorn D.M. Tonsteins: Altered volcanic-ash layers in coal-bearing sequences. *Boulder, Colorado, Geological Society of America Special Paper*, 1993, 258 p. DOI: 10.1130/ SPE285-p1.
- 2. Spears D.A. The origin of tonsteins, an overview, and links with seatearths, fireclays and fragmental clay rocks. *International Journal of Coal Geology*, 2012, vol. 94, pp. 22–31. DOI: 10.1016/j.coal.2011.09.008.
- Dai S., Ward C.R., Graham I.T., French D., Hower J.C., Zhao L., Wang X. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: a review of their nature and significance. *Earth-Science Reviews*, 2017, vol. 175, pp. 44–74. DOI: 10.1016/j.earscirev.2017.10.005.
- 4. Waage K.M. Stratigraphy and refractory clayrocks of the Dakota group along the northern Front Range, Colorado. U.S. *Geological Survey Bulletin*, 1961, vol. 1102, pp. 154. DOI: 10.3133/b1102.
- DeCelles P.G. Late Cretaceous-Paleocene synorogenic sedimentation and kinematic history of the Sevier Thrust Belt, Northeast Utah and Southwest Wyoming. *Geological Society of America Bulletin*, 1994, vol. 106. pp. 32–56. DOI: 10.1130/0016-7606(1994)106%3C0032:LCPSSA%3E2.3.CO;2.
- 6. Spears D.A., Duff P.M.D. Kaolinite and mixed-layer illite-smectite in Lower Cretaceous bentonites from the Peace River coalfield, British Columbia. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1984, vol. 21. pp. 465–476. DOI: 10.1139/e84-050.

- Belousov P.E., Krupskaya V.V. Bentonite clays of Russia and neighboring countries. *Georesources*, 2019, vol. 21, no. 3, pp. 79–90. (In Russ.) DOI: 10.18599/grs.2019.3.79-90.
- 8. Crowley S.S., Stanton R.W., Ryer T.A. The effects of volcanic ash on the maceral and chemical composition of the C coal bed, Emery Coal Field, Utah. *Organic Geochemistry*, 1989, vol. 14, pp. 315–331. DOI: 10.1016/0146-6380(89)90059-4.
- Vergunov A.V., Arbuzov S.I., Soktoev B.R., Ilenok S.S., Chekryzhov I.Yu. Mineralogy and geochemistry of tonstein from coal seam Novy-1A, Kharanor deposit (Zabaykalsky Krai). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 8, pp. 15–26. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2022/8/3677.
- 10. Coal base of Russia. Vol. IV. Coal Basins and Deposits of Eastern Siberia (Tunguska and Taimyr Coal Basins; Coal Deposits of the Trans-Baikal Area). Moscow, Geoinformmark Publ., 2001. 493 p. (in Russ.)
- 11. Geological Map of Russian Federation. Scale 1:200000 (second edition). Series Priargunskaya. Sheet M-50-XV, XXI (Borzya, Dauria). Ed. By V.V. Starchenko. Moscow MF VSEGEI Publ., 2015. (In Russ.)
- 12. Moore D.M., Jr. Reynolds R.C. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford, Oxford University Press, 1989. 332 p.
- Vergunov A.V., Arbuzov S.I., Sobolenko V.M. Mineralogy and geochemistry of tonsteins in the Beysk coal deposit of the Minusinsk coal basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 2, pp. 115–166. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2019/2/116.
- 14. Zhao L., Ward C.R., French D., Graham I.T. Mineralogy of the volcanic-influenced Great Northern coal seam in the Sydney Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 2012, vol. 94, pp. 94–110. DOI: 10.1016/j.coal.2011.09.010.
- 15. Shen M., Dai S., Graham I.T., Nechaev V.P., French D., Zhao F., Shao L., Liu S., Zuo J., Zhao J., Chen K., Xie X. Mineralogical and geochemical characteristics of altered volcanic ashes (tonsteins and K-bentonites) from the latest Permian coal-bearing strata of western Guizhou Province, southwestern China. *International Journal of Coal Geology*, 2021, vol. 237, 103707. DOI: 10.1016/j.coal.2021.103707.
- 16. Thompson L.N., Finkelman R.B., Arbuzov S.I., French D.H. An unusual occurrence of ferroan magnesite in a tonstein from the Minusinsk Basin in Siberia, Russia. *Chemical Geology*, 2021, vol. 568, 120131. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2021.120131.
- 17. Dai S., Jiang Y., Ward C.R., Gu L., Seredin V.V., Liu H., Zhou D., Wang X., Sun Y., Zou J., Ren D. Mineralogical and geochemical compositions of the coal in the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, China: further evidence for the existence of an A1 (Ga and REE) ore deposit in the Jungar Coalfield. *International Journal of Coal Geology*, 2012, vol. 98, pp. 10–40. DOI: 10.1016/j.coal.2012.03.003.
- Arbuzov S.I., Ilenok S.S., Vergunov A.V., Shaldybin M.V., Sobolenko V.M., Nekrasov P.E. Mineralogical-geochemical identification of explosive volcanism products in coals of the Minussinsk Basin. Petrology of magmatic and metamorphic complexes. *Proc. of 9th All-Russian petrographic conference*. Tomsk, CSTI Publ., 2017. Iss. 9. pp. 35–37. (In Russ.)
- 19. Grigorev N.A. Average concentrations of chemical elements in rocks of the upper continental crust. *Geochem. Int.*, 2003, no. 7, pp. 785–792. (In Russ.)
- 20. Yudovich Ye.E., Ketris M.P. Fundamentals of lithochemistry. St. Petersburg, Nauka Publ., 2000. 479 p. (In Russ.)
- Vergunov A.V., Arbuzov S.I., Spears D.A., Kholodov A.S., Ilenok S.S. Mineralogy and geochemistry of rare metal (Zr-Nb-Hf-Ta-REE-Ga) coals of the seam XXX of the Izykh Coalfield, Minusinsk Basin, Russia: implications for more widespread rare metal mineralization in North Asia. *International Journal of Coal Geology*, 2024, vol. 289, 104542. DOI: 10.1016/j.coal.2024.104542.
- Dixon J., Dietrich J., Snowdon L.R., Morrel G., McNeil D.H. Geology and petroleum potential of Upper Cretaceous and Tertiary strata, BeaufortMackenzie area, Northwest Canada. *AAPG Bulletin*, 1992, vol. 76, no. 6, pp. 924–947. DOI: 10.1306/bdff892a-1718-11d7-8645000102c1865d.
- Arbuzov S.I., Spears D.A., Vergunov A.V., Ilenok S.S., Mezhibor A.M., Ivanov V.P., Zarubina N.A. Geochemistry, mineralogy and genesis of rare metal (Nb-TaZr-Hf-Y-REE-Ga) coals of the seam XI in the south of Kuznetsk Basin, Russia. *Ore Geology Reviews*, 2019, vol. 113, 103073. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2019.103073.
- 24. Dai S., Arbuzov S.I., Chekryzhov I.Y., French D., Feole I., Folkedahl B.C., Graham I.T., Hower J.C., Nechaev V.P., Wagner N.J., Finkelman R.B. Metalliferous coals of Cretaceous age: a review. *Minerals*, 2022, vol. 12, 1154. DOI: 10.3390/min12091154.
- 25. Bugdaeva E.V. The Early Cretaceous flora of Transbaikalia. Aspects of nonmarine Cretaceous geology. *Aspects of nonmarine Cretaceous geology*, 1992, pp. 193–199.
- 26. Blokhin M.G., Arbuzov S.I., Chekryzhov I.Yu. Study of oxygen and hydrogen isotope ratios as indicators of tonsteines, weathering crusts and argillisite kaolinite environmental conditions formation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 12, pp. 46–60. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2022/12/3894.
- Andreeva Yu.S., Sasim S.A., Dril S.I. Geochemistry and petrogenesis of Late Mesozoic Volcanites of the Torey and Kharanor Depressions (Eastern Transbaikalia). *The Bulletin of Irkutsk State University. Series Earth Sciences*, 2020, vol. 33, pp. 3–20. (In Russ.) DOI: 10.26516/2073-3402.2020.33.3.
- Peretyazhko I.S., Savina E.A., Dril S.I. Early Cretaceous trachybasalt-trachyte-trachythyolitic volcanism in the Nyalga basin (Central Mongolia): sources and evolution of continental rift magmas. *Russ. Geol. Geophys.*, 2018, vol. 59, no. 12, pp. 1679–1701. (In Russ.) DOI: 10.1016/j.rgg.2018.12.011.

#### Information about the authors

**Alexey V. Vergunov**, Cand. Sc., Chief Researcher, Associate Professor, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russia Federation; alexeivergunov@rambler.ru; https://orcid.org/0000-0001-5374-6138 **Andrey A. Novoselov**, Cand. Sc., Associate Professor, Junior Researcher, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russia Federation; mr.andreygeo@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-8589-2316 **Elena S. Deeva**, Cand. Sc., Team Leader, Institute of oil and gas JSC «TomskNIPIneft», 72, Mira avenue, Tomsk, 634050, Russia Federation; Research Engineer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; deevael@yandex.ru; https://orcid.org/0009-0000-2324-1032 **Sofia S. Shadrina**, Researcher, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russia Federation; Assistant, Tyumen State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation, 54, Odesskaya street, Tyumen, 625023, Russian Federation, shadrina\_s\_s0@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-8477-1640 **Bakhtiyar K. Kenesbayev**, Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; kenesbayevbk@tpu.ru; https://orcid.org/0009-0003-0769-3428

Received: 10.10.2024 Revised: 24.10.2024 Accepted: 28.10.2024 УДК 546.824-31 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4847 Шифр специальности ВАК: 2.4.4

# Синтез Магнели-фаз в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы

## И.И. Шаненков<sup>1,2</sup>, Д.С. Никитин<sup>2</sup>, А.Р. Насырбаев<sup>2</sup>, А.И. Циммерман<sup>2</sup>, А.А. Сивков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Тюменский государственный университет, Россия, г. Тюмень <sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

### <sup>™</sup>alextsimmer@yandex.ru

Аннотация. Актуальность исследования связана с поиском подходящих для разложения воды и получения водорода фотокаталитических материалов, которые проявляют активность при облучении видимым светом, а также являются доступными, химически стабильными и безопасными. В этой связи выделяется ряд материалов с общей формулой Ті<sub>л</sub>О<sub>2л-1</sub> (л=2–10), называемых Магнели-фазами. Несмотря на то, что Магнели-фазы проявляют существенно более высокую фотокаталитическую активность в сравнении с традиционными оксидами титана (рутилом, анатазом, брукитом), их практическое применение в настоящий момент крайне затруднено в связи со сложностью их синтеза. Перспективными являются подходы, обеспечивающие хорошо контролируемые условия с возможностью быстрой стабилизации системы, среди которых выделяются плазменные методы синтеза. Цель: разработка метода синтеза продукта, содержащего Магнели-фазы, в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы. Объекты: дисперсные материалы, полученные в системе Ті-О. *Методы:* плазмодинамический синтез, рентгеновская дифрактометрия (рентгенофазовый анализ), сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия. Результаты. С использованием высокоскоростной струи электроразрядной плазмы, генерируемой коаксиальным магнитоплазменным ускорителем, проведены экспериментальные исследования по синтезу нестехиометрических оксидов титана в среде углекислого газа. Проведены исследования состава и микроструктуры полученных дисперсных продуктов. Выявлено, что материалы содержат Магнели-фазы Ті<sub>л</sub>О<sub>2*n*-1</sub>, а также традиционные стехиометрические рутил и анатаз. С точки зрения эффективности получения Магнели-фаз более привлекательным является одноимпульсный режим работы (содержание более 50 %), в то время как эффективность конверсии СО2 выше в многоимпульсном режиме (до 10 % CO<sub>2</sub> переходит в CO). Отличительной особенностью синтезированных материалов как на микро-, так и на наноуровне является склонность к формированию частиц с высокой степенью сферичности. Нанофракция продуктов в основном состоит из округлых частиц с размерами до сотен нанометров, из которых к Магнели-фазам в первую очередь относятся наночастицы с характерной высокодефектной кристаллической структурой с дислокационными сдвигами.

**Ключевые слова:** оксид титана, Магнели-фазы, плазмодинамический синтез, электроразрядная плазма, наночастицы, электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 24-79-10113, https://rscf.ru/project/24-79-10113/.

**Для цитирования:** Синтез Магнели-фаз в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы / И.И. Шаненков, Д.С. Никитин, А.Р. Насырбаев, А.И. Циммерман, А.А. Сивков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 185–196. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4847

UDC 546.824-31 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4847

# Synthesis of Magnéli phases in a high-speed electric discharge plasma jet

## I.I. Shanenkov<sup>1,2</sup>, D.S. Nikitin<sup>2</sup>, A.R. Nassyrbayev<sup>2</sup>, A.I. Tsimmerman<sup>2<sup>™</sup></sup>, A.A. Sivkov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Tyumen State University, Tyumen, Russian Federation <sup>2</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

### <sup>™</sup>alextsimmer@yandex.ru

Abstract. Relevance. Currently, there is an active search for photocatalytic materials suitable for water decomposition and hydrogen production that exhibit activity when exposed to visible light, and are also accessible, chemically stable and safe. In this regard, a number of materials with the general formula  $Ti_n O_{2n-1}$  (n=2-10) are distinguished, they are called Magnéli phases. Despite the fact that Magnéli phases exhibit significantly higher photocatalytic activity compared to traditional titanium oxides (rutile, anatase, brookite), their practical application is currently extremely difficult due to the complexity of their synthesis. Promising approaches are those that provide well-controlled conditions with the possibility of rapid stabilization of the system, among which plasma synthesis methods stand out. Aim. To develop a method for synthesizing a product containing Magnéli phases in a high-speed jet of electric discharge plasma. *Objects.* Dispersed materials obtained in the Ti-O system. *Methods.* Plasma dynamic synthesis, X-ray diffractometry (X-ray phase analysis), scanning electron microscopy, transmission electron microscopy. Results. Using a high-speed jet of electric discharge plasma generated by a coaxial magnetoplasma accelerator, experimental studies were performed on the synthesis of non-stoichiometric titanium oxides in a carbon dioxide environment. The composition and microstructure of the obtained dispersed products were studied. It was revealed that the materials contain Magnéli phases  $Ti_n O_{2n-1}$ , as well as traditional stoichiometric rutile and anatase. From the point of view of the efficiency of obtaining Magnéli phases, the single-pulse mode of operation is more attractive (content over 50%), while the efficiency of CO<sub>2</sub> conversion is higher in the multi-pulse mode (up to 10% of CO<sub>2</sub> is converted into CO). A distinctive feature of the synthesized materials at both the micro- and nanolevels is the tendency to form particles with a high degree of sphericity. The nanofraction of the products mainly consists of rounded particles with sizes up to hundreds of nanometers, of which the Magnéli phases primarily include nanoparticles with a characteristic highly defective crystalline structure with dislocation shifts.

**Keywords:** titanium oxide, Magnéli phases, plasma dynamic synthesis, electric discharge plasma, nanoparticles, electron microscopy, X-ray diffraction

**Acknowledgements:** This work was supported by the Russian Science Foundation, grant number 24-79-10113, https://rscf.ru/project/24-79-10113/.

**For citation:** Shanenkov I.I., Nikitin D.S., Nassyrbayev A.R., Tsimmerman A.I., Sivkov A.A. Synthesis of Magnéli phases in a high-speed electric discharge plasma jet. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 185–196. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4847

### Введение

Наблюдающийся в настоящий момент экспоненциальный рост населения Земли создает колоссальную нагрузку на георесурсы планеты, прежде всего, в форме ископаемого топлива, которое продолжает удовлетворять большую часть энергетических потребностей человечества [1]. Тем не менее невозобновляемый характер ископаемого топлива и выделение при его сгорании токсичных и парниковых газов заставляют исследовательское сообщество рассматривать в качестве альтернативы различные возобновляемые энергетические ресурсы [2]. Водород сегодня считается одним из наиболее важных и перспективных альтернативных источников энергии [3]. При этом в действительности снизить потребление георесурсов и обеспечить их более энергоэффективное использование, а также уменышить негативное воздействие на окружающую среду можно только при использовании «зеленого» водорода, произведенного без использования ископаемого топлива [4]. Это можно реализовать, прежде всего, в процессе фотокаталитического разложения воды, для протекания которого необходимо присутствие высокоэффективных катализаторов [5]. В последние десятилетия в качестве фотокатализаторов при разложении воды рассматриваются оксиды металлов [6], прежде всего, титана [7].

Сегодня оксиды титана занимают значительное место в различных отраслях промышленности, где они используются в качестве агента в красках, пластмассах, бумажном текстиле и чернилах, в косметических продуктах и пищевых добавках, корро-

зионностойких компонентах, антибактериальных веществах, в системах очистки воды и воздуха, а также для создания самоочищающихся поверхностей [8-10]. Выбор оксидов титана (в первую очередь, в наноразмерном состоянии) в качестве фотокаталитических материалов обусловлен их активностью при облучении светом, доступностью, высокой химической стабильностью, низкой токсичностью, повышенным коэффициентом пропускания света [11]. Наиболее изученными структурами в химической системе «титан-кислород» являются три кристаллические модификации стехиометрического ТіО<sub>2</sub>: рутил, анатаз и брукит [12]. Существенный недостаток традиционных структур TiO<sub>2</sub> состоит в том, что они проявляют фотокаталитическую активность в основном при ультрафиолетовом излучении, которое составляет не более 5 % от общей энергии солнечного света [13].

Повышение каталитической эффективности Ті-О наноструктур при работе во всей области солнечного спектра возможно при использовании многочисленных нестехиометрических оксидов (субоксидов) титана. В этой связи выделяется ряд материалов с общей формулой Ті<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (n=2-10), называемых Магнели-фазами [14, 15]. Фактически Магнели-фазы – это структуры с очень высокими концентрациями точечных дефектов, образованные из исходной структуры рутила путем ряда кристаллографических сдвигов, что объясняет их необычную стехиометрию [16]. Изначально эти материалы привлекали внимание ученых своей высокой электропроводностью (близкой к металлической) и химической/термической стабильностью [17, 18]. Предполагается их использование в электропроводящих мембранах и электродах, применяемых при разложения загрязняющих веществ в воде и других средах, в аккумуляторных батареях, а также в микроэлектронике и микроэлектромеханических системах [19, 20]. В настоящий момент однозначно показано, что Магнели-фазы проявляют существенно более высокую фотокаталитическую активность в сравнении с традиционными оксидами титана, причем в условиях отсутствия какого-либо внешнего сокатализатора [21].

Практическое применение наноструктур на основе Магнели-фаз в настоящий момент затруднено в связи со сложностью их синтеза [22]. Обычно они синтезируются путем восстановления рутила TiO<sub>2</sub> при высоких температурах 600–1000 °C в следующей последовательности: TiO<sub>2</sub> $\rightarrow$ Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (*n*>10) $\rightarrow$ Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (*4*<*n*<10) $\rightarrow$ Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> $\rightarrow$ Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\rightarrow$ TiO $\rightarrow$ Ti<sub>2</sub>O [23, 24]. Отсюда видно, что Магнели-фазы являются промежуточными продуктами, для выделения которых необходимо обеспечить хорошо контролируемые условия (включая температуру, время и наличие восстановителей) с высокой химической чистотой

реагентов и возможностью быстрой стабилизации системы в узком диапазоне фазовой диаграммы [23, 25]. Последнее особенно важно, поскольку процесс формирования Магнели-фаз может являться обратимым и приводить к образованию рутила [26]. Одним из наиболее перспективных подходов для обеспечения указанных условий и получения соответствующих структур системы Ti-O является синтез при термическом распылении в пламени или плазме [27-29]. В этом случае достигаются повышенные температуры в реакционной зоне при высоких скоростях нагрева и охлаждения системы [30]. Благодаря уникальным условиям, создаваемым в реакционной зоне, плазмохимический синтез является универсальным путем получения металлооксидных и других функциональных материалов [31-33].

В настоящей работе в качестве среды для реализации условий получения Магнели-фаз выбрана высокоскоростная струя электроразрядной плазмы. Плазмодинамический синтез зарекомендовал себя как успешный путь получения керамических материалов в дисперсной форме и в виде покрытий на металлических подложках [34-36]. Ранее авторами была показана возможность получения этим методом традиционных оксидов титана: рутила и анатаза [37]. Основной идеей подхода является проведение синтеза в атмосфере углекислого газа как менее окислительной среде в сравнении с кислородом или воздухом, что позволяет сформировать кислородные вакансии в структуре диоксида титана. В то же время, помимо реализации синтеза с образованием полезного продукта, в указанном процессе оказывается возможным разложение и утилизация CO<sub>2</sub> плазмой, что также является актуальной научно-исследовательской задачей.

### Экспериментальная часть

Плазмодинамический синтез дисперсного продукта, содержащего оксиды титана в виде Магнели-фаз, осуществлялся с использованием классического коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с титановыми электродами (сплав BT-1-0, ГОСТ 19807-91). В табл. 1 представлен химический состав материала электродов КМПУ, определенный методом рентгенофлуоресцентного анализа. Такой материал обладает низким количеством примесей и может быть использован в качестве титансодержащего прекурсора для создания конечного оксидного порошка.

**Таблица 1.** Химический состав материала электродов ускорителя

Table 1.	Chemical	composition of	accelerator	electrode
	material			

Элемент/Element	Ti	Fe	Al	Cr	Cu
Содержание/Content, wt. %	98,50	0,42	0,17	0,07	0,04

В качестве источника электропитания для КМПУ используется накопитель энергии емкостного типа (максимальное напряжение зарядки  $U_C$ =5,0 кВ, максимальная емкость C=28,8 мФ, максимальная запасенная энергия  $W_C=360 \text{ кДж}$ ), который выполнен в секционированном исполнении, что дает возможность осуществления многоимпульсного режима. Последний реализуется путем подачи с задержкой управляющих сигналов от многоканального генератора импульсов на блоки управления силовых ключей, подключенных к соответствующим секциям конденсаторных батарей накопителя энергии. Одноимпульсный режим работы осуществлялся при емкости накопителя  $C=14,4 \text{ м}\Phi$  и зарядном напряжении  $U_C=2,5 \text{ кB}$ ; многоимпульсный режим – при параметрах *C*<sub>1</sub>=*C*<sub>2</sub>=*C*<sub>3</sub>=*C*<sub>4</sub>=7,2 мФ и *U*<sub>*C*</sub>=2,5 кВ.

При подключении к электродам КМПУ разности потенциалов от накопителя происходит пробой разрядного межэлектродного промежутка с формированием электрического разряда дугового типа. Плазменная перемычка, подвергаясь действию магнитных полей электрода-ствола и внешнего индуктора, начинает ускорение вдоль ускорительного канала. В процессе ускорения происходит процесс взаимодействия плазмы с конденсированным веществом металлической ускорительной системы, вызывающий эмиссию частиц, в результате чего образуется масса эродированного металла, находящегося в жидкофазном состоянии. Высокоплотная плазменная структура ускоряется до скоростей более 1 км/с, формируя в головном скачке уплотнения струи условия для синтеза различных химических соединений. Энергетические параметры режима, а именно ток разряда и напряжение на электродах, измеряются посредством трансформатора Роговского и омического делителя напряжения соответственно. Сигналы мгновенных тока и напряжения регистрируются с помощью цифрового осциллографа Tektronix TDS 2012.

Истекание высокоскоростной электроразрядной струи плазмы происходит в камеру-реактор, заполненную углекислым газом (СО<sub>2</sub>) при нормальном давлении и комнатной температуре. Регистрация состава газообразной среды в камере-реакторе осуществляется с помощью газоанализатора (Тест-1). Углекислый газ можно назвать мягкой окислительной средой, поскольку окисление материалов в нем обычно осуществляется только при предварительном значительном возбуждении молекул СО2. В качестве воздействующего на газ фактора в настоящем случае выступает сама плазма, в которой достигается температура ~10<sup>4</sup> К [38]. В таких условиях может происходить разложение CO<sub>2</sub> с образованием свободных кислородных радикалов, которые способны приводить к окислению Ті. Основной идеей работы является то, что в подобной системе будет происходить окисление металла в условиях дефицита кислорода. Как будет показано в дальнейшем, это способствует формированию недоокисленных модификаций оксидов.

Образованный в процессе плазмодинамического синтеза порошок собирался со стенок камерыреактора и анализировался рядом методов. Исследование фазового состава дисперсных продуктов осуществлялось методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000S (СиКα-излучение) с монохроматором Shimadzu CM-3121. Качественный фазовый анализ проводили в соответствии с базой данных PDF-4. Программное обеспечение PowderCell 2.4 было использовано для выполнения количественного анализа и оценочных расчетов. Микроструктура дисперсных продуктов изучалась с помощью сканирующей (СЭМ, микроскоп Hitachi TM-3000) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, Philips CM12).

### Результаты и обсуждение

С использованием системы плазмодинамического синтеза были проведены эксперименты по синтезу Ті-О материалов при разных видах импульсного плазменного воздействия. В табл. 2 приведены параметры цикла экспериментов, где (и далее) N<sub>имп</sub> – количество импульсов, C – емкость накопителя, U<sub>д</sub> – напряжение на электродах ускорителя в дуговой стадии, I<sub>max</sub> – амплитуда рабочего тока разряда, P<sub>max</sub> – амплитуда мощности разряда, W – выделившаяся энергия, *t*<sub>имп</sub> – время импульса разряда, *P*<sub>ср</sub> – среднее значение мощности разряда, *m*<sub>пор</sub> – масса синтезированного порошка. В случае многоимпульсного режима обращает на себя внимание понижение энергетических параметров импульсов, что логично ввиду понижения емкости в каждом из импульсов для снижения более длительных в сравнении с одноимпульсным режимом термических и электродинамических нагрузок на систему. При этом суммарная выделившаяся энергия оказывается в многоимпульсном режиме больше, чем в одноимпульсном (47,8 кДж vs 26,7 кДж). В итоге в многоимпульсном режиме нарабатывается большее по массе количество продукта.

Таблица 2. Параметры цикла экспериментов по плазмодинамическому синтезу Ті-О материалов

 
 Table 2.
 Parameters of the experimental cycle on plasmadynamic synthesis of Ti-O materials

No	N <sub>имп</sub>	С	$U_{ m A} U_{ m arc}$	I <sub>max</sub>	$P_{\max}$	W	t <sub>имп</sub> t <sub>pul</sub>	$P_{\rm cp}$ $P_{\rm av}$	$m_{ m nop} \ m_{ m pow}$
INO.	$N_{\rm pul}$	мΦ	кВ	кА	МВт	кДж	Мкс	МВт	n/a
		mF	kV	kA	MW	kJ	mcs	MW	1/g
1	1	14,4	1,02	120,6	123,1	26,7	480	55,6	2,789
		7,2	0,84	88,2	73,7	12,4	330	37,4	
2	4	7,2	0,77	91,8	70,3	11,9	300	39,7	0.070
2	4	7,2	0,77	90,0	68,9	11,9	320	37,5	9,070
		7,2	0,77	88,2	67,5	11,6	304	38,1	



**Рис. 1.** Кривые изменения содержания СО (а) и СО<sub>2</sub> (б) в рабочей камере до и после экспериментов в одноимпульсном и многоимпульсном режимах работы

Fig. 1. Curves of changes in the content of CO (a) and CO<sub>2</sub> (b) in the working chamber before and after experiments in single pulse and multi-pulse operation mode

Важнейшим фактором в образовании оксидных материалов в процессе плазменного воздействия на углекислый газ является степень его разложения. На рис. 1 представлены кривые изменения содержания газов СО и СО2 до и после экспериментов в одноимпульсном и многоимпульсном режимах, которые показывают, что плазменное воздействие приводит к разложению углекислого газа с формированием угарного газа. Это свидетельствует об однозначном образовании в процессе воздействия свободных радикалов кислорода, которые взаимодействуют с эродированным металлическим материалом, находящимся в жидкофазном состоянии. При этом в многоимпульсном режиме наблюдается более высокая степень разложения СО2, чем в одноимпульсном (содержание СО2 после плазменного воздействия 95 % vs 90 %). Этот факт обосновывается более высокоэнергетическим и длительным плазменным воздействием в случае многоимпульсного режима.

Полученные продукты без какой-либо предварительной подготовки исследованы методами рентгеновской дифрактометрии, результаты которой приведены на рис. 2 в виде соответствующих дифрактограмм. Качественный рентгенофазовый анализ показывает многофазность синтезированных материалов, в которых присутствуют как стехиометрические (TiO<sub>2</sub> рутил и анатаз), так и нестехиометрические кристаллические фазы (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, несколько модификаций Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>). Все обнаруженные нестехиометрические модификации относятся к Магнели-фазам, поскольку соответствуют общей формуле соединений Ті<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>. Стоит отметить, что в продукте, вероятно, присутствуют и другие Магнели-фазы с более высоким *n*, которые обычно синтезируются совместно с основными модификациями [25].



**чс. 2.** Рентгеновские дифрактограммы продуктов плазмодинамического синтеза, полученных в многоимпульсном и одноимпульсном режимах, а также эталонных кристаллических фаз основных компонентов продуктов



Результаты оценочного количественного анализа фазового состава продуктов синтеза приведены в табл. 3. Продукты синтеза характеризуются существенным содержанием устойчивой кристаллической модификации TiO<sub>2</sub>, причем в большей степени в форме рутила. Его содержание может доходить до почти 60 % при использовании многоимпульсного режима. В одноимпульсном режиме оказывается возможным снижение содержания рутила до 38 % с одновременным повышением общего выхода Магнели-фаз до 52 %.

На рис. 3, 4 представлены результаты исследования микроструктуры полученных материалов методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Согласно иллюстрациям микроструктуры как на микро-, так и на наноуровне, отличительной особенностью материалов является склонность к формированию частиц с высокой степенью сферичности, что ожидаемо в случае применения газофазного синтеза в форме плазмодинамического метода [39]. При этом более сферически оформленный кристаллографический характер типичен для образца, полученного в многоимпульсном режиме. При анализе SEM-снимков этого образца (рис. 3) особенно выделяются крупные сферические и сфероподобные объекты размерами до нескольких десятков нм. Для структуры порошка, полученного в одноимпульсном режиме, они также характерны, однако в гораздо меньшем количестве. В этом случае формируются образования неправильной формы до 10 мкм. При более высоком увеличении видна внутренняя структура указанных типов микроразмерных объектов. Фактически они являются плотными спеками высокодисперсных частиц до 1 мкм, образованных в результате длительного высокотемпературного воздействия, приводящего не только к синтезу новых соединений, но и гетерогенному зародышеобразованию с последующей рекристаллизацией частиц.

**Таблица 3.** Содержание кристаллических фаз в составе продуктов синтеза

 Table 3.
 Content of crystalline phases in the composition of synthesis products

	Одноимпульсный режим Single-pulse mode	Многоимпульсный режим Multi-pulse mode
ω(TiO <sub>2</sub> рутил), % ω(TiO <sub>2</sub> rutile), % No. PDF 21-1276	38,37	59,84
ω(γTi <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ), % No. PDF 40-806	19,39	16,79
ω(Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ), % No. PDF 82-1137	26,09	14,91
ω(Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), % No. PDF 21-1272	6,92	5,83
ω(TiO <sub>2</sub> рутил), % ω(TiO <sub>2</sub> rutile), % No. PDF 10-63	9,23	2,63
ω <sub>Σ</sub> (Магнели- фазы), % ω <sub>Σ</sub> (Magneli phases), %	52,40	37,53



**Рис. 3.** Результаты сканирующей электронной микроскопии продуктов, синтезированных в одноимпульсном (а, в) и многоимпульсном (б, г) режимах

Fig. 3. Results of scanning electron microscopy of products synthesized in single-pulse (a, c) and multi-pulse (b, d) modes



**Рис. 4.** Результаты просвечивающей электронной микроскопии (светлопольный снимок скопления, картина электронной дифракции на выделенной области, темнопольное изображение) продуктов, синтезированных в одноимпульсном (а) и многоимпульсном (б) режимах

*Fig. 4.* Results of transmission electron microscopy (bright-field image of the aggregate, electron diffraction pattern on the selected area, dark-field image) of products synthesized in single-pulse (a) and multi-pulse (b) modes

Данные просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4) позволяют детально исследовать фракцию высокодисперсную синтезированных продуктов. По светлопольным снимкам продукты в основном состоят из округлых частиц с размерами до 100 и до 200 нм в случаях одноимпульного и многоимпульсного режимов соответственно. Рост размеров частиц, вероятно, связан с большей длительностью процесса высокотемпературного воздействия. Картины электронной дифракции на выделенной области близки для исследуемых продуктов и представляют собой совокупность когерентных рефлексов нескольких кристаллических фаз, из которых выделяются, прежде всего, наибольшие по содержанию в продуктах рутил TiO<sub>2</sub> и γ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>.

При сдвиге апертурной диафрагмы микроскопа в область рефлексов 110 TiO<sub>2</sub>/002 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> получены темнопольные изображения светящихся плоскостей частиц скоплений. К сожалению, точная идентификация фазовой принадлежности подсвеченных частиц невозможна в силу крайней близости наиболее интенсивных дифракционных рефлексов, которые, согласно картине дифракции на выделенной области, соотносятся с рутилом и Магнелифазой. При этом темнопольные снимки вносят важную роль в представлении о структуре синтезированных наночастиц. Так, наночастицы (1), синтезированные в одноимпульсном режиме, формируют характерную высокодефектную кристаллическую структуру, которая видна из многочисленных беспорядочно уложенных слоев с дислокационными сдвигами. В то же время в продукте, полученном в многоимпульсном режиме, наблюдается появление большего количества монокристаллических сферических (или многогранных) частиц (2), что идентифицируется по ровным экстинкционным контурам в теле частиц. Возможно, такая тенденция связана именно с формированием в последнем случае большего количества рутила, для которого характерны подобные монокристаллические наноструктуры [40, 41]. При этом стоит отметить, что в случае как одноимпульсного, так и многоимпульсного режимов наблюдается формирование указанных типов структур, меняется их общее соотношение вследствие изменения фазового состава материалов.

Таким образом, по совокупности представленных данных можно сделать вывод о предпочтительности использования одноимпульсного режима плазмодинамического синтеза для получения Магнели-фаз. Он позволил получить продукт с содержанием Магнели-фаз более 50 %, что является приемлемым результатом, поскольку до сих пор подготовка образцов, преимущественно содержащих Магнели-фазы или другие специфические субоксиды титана, по-прежнему представляет собой большую проблему из-за содержания, прежде всего, рутила в составе продукта, даже после различных видов постобработки [28]. При этом процесс плазмодинамического синтеза отличается по своему принципу от других способов получения Магнелифазы, основанных на восстановлении рутила при высокой температуре. В исследуемом плазменном процессе в условиях мягкой окислительной среды с низкой концентрацией кислорода происходит изначальное формирование недоокисленных модификаций оксидов титана. Это дает возможность подбора параметров процесса для исключения формирования рутила и получения продукта с более высоким содержанием Магнели-фаз. Выявленные особенности продукта (высокий уровень содержания Магнели-фаз, дефектность кристаллической структуры, наличие наноразмерной фракции) позволят использовать его в высокоэффективных каталитических процессах, в особенности в процессах фотокаталитического разложения воды и получения водорода.

### Заключение

На основании полученных результатов продемонстрирована возможность синтеза продуктов, содержащих Магнели-фазы, в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы. При осуществлении процесса в условиях среды углекислого газа помимо традиционных стехиометрических модификаций рутила и анатаза образуются недоокисленные субоксиды титана Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>. С точки зрения эффективности получения Магнели-фаз более привлекательным является одноимпульсный режим работы (содержание более 50 %), в то время как эффективность конверсии CO<sub>2</sub> выше в многоимпульсном режиме (до 10 % CO<sub>2</sub> переходит в CO). Отличительной особенностью синтезированных материалов как на микро-, так и на наноуровне является склонность к формированию частиц с высокой степенью сферичности. Как показывают результаты просвечивающей электронной микроскопии, продукты в основном состоят из округлых частиц с размерами до сотен нанометров, из которых к Магнели-фазам в первую очередь относятся наночастицы с характерной высокодефектной кристаллической структурой с дислокационными сдвигами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Murphy R. What is undermining climate change mitigation? How fossil-fuelled practices challenge low-carbon transitions // Energy Research & Social Science. 2024. Vol. 108. Article no. 103390. DOI: 10.1016/j.erss.2023.103390
- Renewable energy in the 21st century: a review / M.K.G. Deshmukh, M. Sameeroddin, D. Abdul, M.A. Sattar // Materials Today: Proceedings. – 2023. – Vol. 80. – P. 1756–1759. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.05.501
- Fuelling the future: a review of non-renewable hydrogen production and storage techniques / M. Aravindan, V.S. Hariharan, T. Narahari, A. Kumar, K. Madhesh, P. Kumar, R. Prabakaran // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2023. – Vol. 188. – Article no. 113791. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113791
- A comprehensive review of green hydrogen energy systems / F. Kourougianni, A. Arsalis, A.V. Olympios, G. Yiasoumas, C. Konstantinou, P. Papanastasiou, G.E. Georghiou // Renewable Energy. – 2024. – Article no. 120911. DOI: 10.1016/j.renene.2024.120911
- Techno economic analysis for advanced methods of green hydrogen production / S.R. Naqvi, S.A.A. Taqvi, W.H. Chen, D. Juchelková // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. – 2024. – Article no. 100939. DOI: 10.1016/j.cogsc.2024.100939
- Review on metals and metal oxides in sustainable energy production: progress and perspectives / U. Farooq, T. Ahmad, F. Naaz, S.U. Islam // Energy & Fuels. – 2023. – Vol. 37. – № 3. – P. 1577–1632. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c03396
- Nanocatalysts in photocatalytic water splitting for green hydrogen generation: Challenges and opportunities / D. Zheng, Y. Xue, J. Wang, P.S. Varbanov, J.J. Klemeš, C. Yin // Journal of Cleaner Production. – 2023. – Vol. 414. – Article no. 137700. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.137700
- Rahimi N., Pax R.A., Gray E.M.A. Review of functional titanium oxides. I: TiO2 and its modifications // Progress in Solid State Chemistry. – 2016. – Vol. 44. – № 3. – P. 86–105. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002
- Nano titanium oxide (nano-TiO2): a review of synthesis methods, properties, and applications / C.Y. Hsu, Z.H. Mahmoud, S. Abdullaev, F.K. Ali, Y.A. Naeem, R.M. Mizher, M.M. Karim, A.S. Abdulwahid, Z. Ahmadi, S. Habibzadeh, E. Kianfar // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. – 2024. – Article no. 100626. DOI: 10.1016/j.cscee.2024.100626
- A comprehensive review on modification of titanium dioxide-based catalysts in advanced oxidation processes for water treatment / F. Tanos, A. Razzouk, G. Lesage, M. Cretin, M. Bechelany // ChemSusChem. – 2024. – Vol. 17. – № 6. – Article no. e202301139. DOI: 10.1002/cssc.202301139
- Xiaobo C. Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications // Chinese Journal of Catalysis. 2009. Vol. 30. № 8. – P. 839–851. DOI: 10.1016/S1872-2067(08)60126-6
- 12. Sippel C., Guaglianoni W.C., Bergmann C.P. Titanium dioxide nanomaterials for renewable energy applications // Environmental Applications of Nanomaterials. 2022. P. 73–96. DOI: 10.1007/978-3-030-86822-2\_5
- 13. Nah Y.C., Paramasivam I., Schmuki P. Doped TiO2 and TiO2 nanotubes: synthesis and applications // ChemPhysChem. 2010. Vol. 11. № 13. P. 2698–2713. DOI: 10.1002/cphc.201000276
- 14. Phase analysis studies on the titanium-oxygen system / S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna, A. Magnéli // Acta Chemica Scandinavica. 1957. Vol. 11. № 10. P. 1641–1652.
- 15. Åsbrink S., Magnéli A. Crystal structure studies on trititanium pentoxide, Ti3O5 // Acta Crystallographica. 1959. Vol. 12. № 8. P. 575–581. DOI: 10.1107/S0365110X59001694
- 16. Andersson-Magnéli phases TinO2n-1: recent progress inspired by Swedish scientists / Q. Zhang, W. Liu, Y. Zhou, J. Li, T. Sun, Q. Liu, Y. Ma, J. Wang, J. Li, R. Zhao, Y. Sui, T. Matsumoto, N. Muroyama, A. Yamano, K.D.M. Harris, D.J. Shen, O. Terasaki // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2021. Vol. 647. № 2–3. P. 126–133. DOI: 10.1002/zaac.202000408
- 17. Harada S., Tanaka K., Inui H. Thermoelectric properties and crystallographic shear structures in titanium oxides of the Magneli phases // Journal of applied physics. 2010. Vol. 108. № 8. Article no. 083703. DOI: 10.1063/1.3498801
- Bartholomew R.F., Frankl D.R. Electrical properties of some titanium oxides // Physical review. 1969. Vol. 187. № 3. P. 828. DOI: 10.1103/PhysRev.187.828

- Magneli phase Ti4O7 electrode for oxygen reduction reaction and its implication for zinc-air rechargeable batteries / X. Li, A.L. Zhu, W. Qu, H. Wang, R. Hui, L. Zhang, J. Zhang // Electrochimica Acta. – 2010. – Vol. 55. – № 20. – P. 5891–5898. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.041
- 20. Chemical bonding and physical trapping of sulfur in mesoporous Magnéli Ti4O7 microspheres for high-performance Li–S battery / H. Wei, E.F. Rodriguez, A.S. Best, A.F. Hollenkamp, D. Chen, R.A. Caruso // Advanced Energy Materials. 2017. Vol. 7. № 4. Article no. 1601616. DOI: 10.1002/aenm.201601616
- Magnéli-phases in anatase strongly promote cocatalyst-free photocatalytic hydrogen evolution / M. Domaschke, X. Zhou, L. Wergen, S. Romeis, M.E. Miehlich, K. Meyer, P. Wolfgang, P. Schmuki // ACS Catalysis. – 2019. – Vol. 9. – № 4. – P. 3627–3632. DOI: 10.1021/acscatal.9b00578
- 22. Kumar A., Barbhuiya N.H., Singh S.P. Magnéli phase titanium sub-oxides synthesis, fabrication and its application for environmental remediation: current status and prospect // Chemosphere. – 2022. – Vol. 307. – Article no. 135878. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135878
- 23. Jayashree S., Ashokkumar M. Switchable intrinsic defect chemistry of titania for catalytic applications // Catalysts. 2018. Vol. 8. № 12. Article no. 601. DOI: 10.3390/catal8120601
- Modelling and synthesis of Magnéli Phases in ordered titanium oxide nanotubes with preserved morphology / H. Malik, S. Sarkar, S. Mohanty, K. Carlson // Scientific Reports. - 2020. - Vol. 10. - № 1. - Article no. 8050. DOI: 10.1038/s41598-020-64918-0
- 25. Wu X., Wang H., Wang Y. A review: synthesis and applications of titanium sub-oxides // Materials. 2023. Vol. 16. № 21. Article no. 6874. DOI: 10.3390/ma16216874
- 26. Formation, transformation, and electrical performance of Magnéli phases obtained by flame spraying from TiO2 particles / F. Vargas-Galvis, J.D. Holguín-Villa, J.A. Arias Gómez, A.F. Mejía, A.A. Velásquez, M. Arroyave, C.C. Palacio Espinosa // Journal of Materials Engineering and Performance. 2024. Vol. 33. № 5. P. 2562–2571. DOI: 10.1007/s11665-023-08887-1
- 27. Пойлов В.З., Казанцев А.Л. Формирование частиц диоксида титана при гидролизе и термогидролизе водно-спиртовых растворов тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 6. С. 58–65.
- 28. Flash synthesis of Magnéli phase (TinO2n-1) nanoparticles by thermal plasma treatment of H2TiO3 / B. Xu, D. Zhao, H.Y. Sohn, Y. Mohassab, B. Yang, Y. Lan, J. Yang // Ceramics International. 2018. Vol. 44. № 4. P. 3929–3936. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.184
- 29. Highly conductive nano-sized Magnéli phases titanium oxide (TiOx) / A.F. Arif, R. Balgis, T. Ogi, F. Iskandar, A. Kinoshita, K. Nakamura, K. Okuyama // Scientific reports. 2017. Vol. 7. № 1. Article no. 3646. DOI: 10.1038/s41598-017-03509-y
- 30. Fridman A. Plasma chemistry. Cambridge: Cambridge university press, 2008. 978 p.
- 31. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Varaksin A.Y. Computational and experimental modeling in magnetoplasma aerodynamics and high-speed gas and plasma flows (a review) // Aerospace. 2023. Vol. 10. № 8. Article no. 662. DOI: 10.3390/aerospace10080662
- 32. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V. Numerical simulation of pulsed jets of a high-current pulsed surface discharge // Computational Thermal Sciences: An International Journal. 2021. Vol. 13. № 2. P. 45–46. DOI: 10.1615/ComputThermalScien.2020034742
- 33. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Starostin A.V. Pulsed jets for dense plasma generation in an external magnetic field // Russian Physics Journal. 2020. Vol. 62. № 11. P. 2041–2045. DOI: 10.1007/s11182-020-01942-7
- Sivkov A.A., Nikitin D.S., Pak A.Y., Rakhmatullin I.A. Direct plasmadynamic synthesis of ultradisperse silicon carbide // Technical Physics Letters. – 2013. – Vol. 39. – P. 105–107. DOI: 10.1134/S1063785013010392
- 35. Large-scale synthesis and applications of hafnium-tantalum carbides / A.G. Kvashnin, D.S. Nikitin, I.I. Shanenkov, I.V. Chepkasov, Y.A. Kvashnina, A. Nassyrbayev, A.A. Sivkov, Z. Bolatova, A.Y. Pak // Advanced Functional Materials. 2022. Vol. 32. № 38. Article no. 2206289. DOI: 10.1002/adfm.202206289
- 36. Hardening the surface of metals with WC1-x coatings deposited by high-speed plasma spraying / I. Shanenkov, D. Nikitin, A. Ivashutenko, I. Rahmatullin, Y. Shanenkova, A. Nassyrbayev, W. Han, A. Sivkov // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 389. – Article no. 125639. doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125639
- 37. Plasma dynamic synthesis of highly defective fine titanium dioxide with tunable phase composition / A. Sivkov, Y. Vympina, A. Ivashutenko, I. Rakhmatullin, Y. Shanenkova, D. Nikitin, I. Shanenkov // Ceramics International. 2022. Vol. 48. № 8. Article no. 10862-10873. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.12.303
- 38. Параметры эрозионной углеродной плазмы в канале рельсотрона / С.В. Бобашев, Б.Г. Жуков, Р.А. Куракин, С.А. Поняев, Б.И. Резников, С.И. Розов // Журнал технической физики. 2010. Т. 80. № 12. С. 45–50.
- 39. Swihart M.T. Vapor-phase synthesis of nanoparticles // Current opinion in colloid & interface science. 2003. Vol. 8. № 1. P. 127–133. DOI: 10.1016/S1359-0294(03)00007-4
- Phase transformations, vacancy formation and variations of optical and photocatalytic properties in TiO2-ZnO composites by high-pressure torsion / J. Hidalgo-Jimenez, Q. Wang, K. Edalati, J.M. Cubero-Sesín, H. Razavi-Khosroshahi, Y. Ikoma, D. Gutiérrez-Fallas, F.A. Dittel-Meza, J.C. Rodríguez-Rufino, M. Fuji, Z. Horita // International Journal of Plasticity. – 2020. – Vol. 124. – P. 170–185. DOI: 10.1016/j.ijplas.2019.08.010
- Enhanced visible-light photocatalytic activity of anatase-rutile mixed-phase nano-size powder given by high-temperature heat treatment / T. Ishigaki, Y. Nakada, N. Tarutani, T. Uchikoshi, Y. Tsujimoto, M. Isobe, H. Ogata, C. Zhang, D. Hao // Royal Society Open Science. – 2020. – Vol. 7. – № 1. – Article no. 191539. DOI: 10.1098/rsos.191539

### Информация об авторах

**Иван Игоревич Шаненков**, кандидат технических наук, заведующий лабораторией ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Института экологической и сельскохозяйственной биологии (X-BIO) Тюменского государственного университета, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6; младший научный сотрудник лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. i.i.shanenkov@utmn.ru; http://orcid.org/0000-0001-7499-5846

**Дмитрий Сергеевич Никитин**, кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. nikitindmsr@yandex.ru; http://orcid.org/0000-0002-5015-6092

**Артур Ринатович Насырбаев**, ассистент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. arn1@tpu.ru; http://orcid.org/0000-0003-4761-8863

**Александр Игоревич Циммерман**, ассистент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: alextsimmer@yandex.ru; http://orcid.org/0009-0008-9474-7899

Александр Анатольевич Сивков, доктор технических наук, профессор отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. sivkov@tpu.ru; http://orcid.org/0000-0002-7685-5502

Поступила в редакцию: 30.09.2024 Поступила после рецензирования: 19.10.2024 Принята к публикации: 28.10.2024

### REFERENCES

- 1. Murphy R. What is undermining climate change mitigation? How fossil-fuelled practices challenge low-carbon transitions. *Energy Research & Social Science*, 2024, vol. 108, article no. 103390. DOI: 10.1016/j.erss.2023.103390
- Deshmukh M.K.G., Sameeroddin M., Abdul D., Sattar M.A. Renewable energy in the 21st century: a review. *Materials Today:* Proceedings, 2023, vol. 80, pp. 1756–1759. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.05.501
- Aravindan M., Hariharan V.S., Narahari T., Kumar A., Madhesh K., Kumar P., Prabakaran R. Fuelling the future: a review of non-renewable hydrogen production and storage techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, vol. 188, article no. 113791. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113791
- Kourougianni F., Arsalis A., Olympios A.V., Yiasoumas G., Konstantinou C., Papanastasiou P., Georghiou G.E. A comprehensive review of green hydrogen energy systems. *Renewable Energy*, 2024, article no. 120911. DOI: 10.1016/j.renene.2024.120911
- 5. Naqvi S.R., Taqvi S.A.A., Chen W.H., Juchelková D. Techno economic analysis for advanced methods of green hydrogen production. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2024, article no. 100939. DOI: 10.1016/j.cogsc.2024.100939
- 6. Farooq U., Ahmad T., Naaz F., Islam S.U. Review on metals and metal oxides in sustainable energy production: progress and perspectives. *Energy & Fuels*, 2023, vol. 37, no. 3, pp. 1577–1632. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c03396
- Zheng D., Xue Y., Wang J., Varbanov P.S., Klemeš J.J., Yin C. Nanocatalysts in photocatalytic water splitting for green hydrogen generation: challenges and opportunities. *Journal of Cleaner Production*, 2023, vol. 414, article no. 137700. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.137700
- 8. Rahimi N., Pax R.A., Gray E.M.A. Review of functional titanium oxides. I: TiO2 and its modifications. *Progress in Solid State Chemistry*, 2016, vol. 44, no. 3, pp. 86–105. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002
- 9. Hsu C.Y., Mahmoud Z.H., Abdullaev S., Ali F.K., Naeem Y.A., Mizher R.M., Karim M.M., Abdulwahid A.S., Ahmadi Z., Habibzadeh S., Kianfar E. Nano titanium oxide (nano-TiO2): a review of synthesis methods, properties, and applications. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2024, article no. 100626. DOI: 10.1016/j.cscee.2024.100626
- Tanos F., Razzouk A., Lesage G., Cretin M., Bechelany M. A comprehensive review on modification of titanium dioxide-based catalysts in advanced oxidation processes for water treatment. *ChemSusChem*, 2024, vol. 17, no. 6, article no. e202301139. DOI: 10.1002/cssc.202301139
- 11. Xiaobo C. Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, vol. 30, no. 8, pp. 839–851. DOI: 10.1016/S1872-2067(08)60126-6
- 12. Sippel C., Guaglianoni W.C., Bergmann C.P. Titanium dioxide nanomaterials for renewable energy applications. *Environmental Applications of Nanomaterials*, 2022, pp. 73–96. DOI: 10.1007/978-3-030-86822-2\_5
- 13. Nah Y.C., Paramasivam I., Schmuki P. Doped TiO2 and TiO2 nanotubes: synthesis and applications. *ChemPhysChem*, 2010, vol. 11, no. 13, pp. 2698–2713. DOI: 10.1002/cphc.201000276
- 14. Andersson S., Collén B., Kuylenstierna U., Magnéli A. Phase analysis studies on the titanium-oxygen system. *Acta Chemica Scandinavica*, 1957, vol. 11, no. 10, pp. 1641–1652.

- Åsbrink S., Magnéli A. Crystal structure studies on trititanium pentoxide, Ti3O5. Acta Crystallographica, 1959, vol. 12, no. 8, pp. 575–581. DOI: 10.1107/S0365110X59001694
- 16. Zhang Q., Liu W., Zhou Y., Li J., Sun T., Liu Q., Ma Y., Wang J., Li J., Zhao R., Sui Y., Matsumoto T., Muroyama N., Yamano A., Harris K.D.M., Shen D.J., Terasaki O. Andersson-Magnéli phases TinO2n-1: recent progress inspired by Swedish scientists. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2021, vol. 647, no. 2–3, pp. 126–133. DOI: 10.1002/zaac.202000408
- 17. Harada S., Tanaka K., Inui H. Thermoelectric properties and crystallographic shear structures in titanium oxides of the Magneli phases. *Journal of applied physics*, 2010, vol. 108, no. 8, article no. 083703. DOI: 10.1063/1.3498801
- Bartholomew R.F., Frankl D.R. Electrical properties of some titanium oxides. *Physical review*, 1969, vol. 187, no. 3, p. 828. DOI: 10.1103/PhysRev.187.828
- Li X., Zhu A.L., Qu W., Wang H., Hui R., Zhang L., Zhang J. Magneli phase Ti4O7 electrode for oxygen reduction reaction and its implication for zinc-air rechargeable batteries. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, no. 20, pp. 5891–5898. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.041
- Wei H., Rodriguez E.F., Best A.S., Hollenkamp A.F., Chen D., Caruso R.A. Chemical bonding and physical trapping of sulfur in mesoporous Magnéli Ti4O7 microspheres for high-performance Li–S battery. *Advanced Energy Materials*, 2017, vol. 7, no. 4, article no. 1601616. DOI: 10.1002/aenm.201601616
- Domaschke M., Zhou X., Wergen L., Romeis S., Miehlich M.E., Meyer K., Wolfgang P., Schmuki P. Magnéli-phases in anatase strongly promote cocatalyst-free photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Catalysis*, 2019, vol. 9, no. 4, pp. 3627–3632. DOI: 10.1021/acscatal.9b00578
- 22. Kumar A., Barbhuiya N.H., Singh S.P. Magnéli phase titanium sub-oxides synthesis, fabrication and its application for environmental remediation: current status and prospect. *Chemosphere*, 2022, vol. 307, article no. 135878. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135878
- 23. Jayashree S., Ashokkumar M. Switchable intrinsic defect chemistry of titania for catalytic applications. *Catalysts*, 2018, vol. 8, no. 12, article no. 601. DOI: 10.3390/catal8120601
- 24. Malik H., Sarkar S., Mohanty S., Carlson K. Modelling and synthesis of Magnéli Phases in ordered titanium oxide nanotubes with preserved morphology. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, no. 1, article no. 8050. DOI: 10.1038/s41598-020-64918-0
- 25. Wu X., Wang H., Wang Y. A review: synthesis and applications of titanium sub-oxides. *Materials*, 2023, vol. 16, no. 21, article no. 6874. DOI: 10.3390/ma16216874
- 26. Vargas-Galvis F., Holguín-Villa J.D., Arias Gómez J.A., Mejía A.F., Velásquez A.A., Arroyave M., Palacio Espinosa C.C. Formation, transformation, and electrical performance of Magnéli phases obtained by flame spraying from TiO2 particles. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2024, vol. 33, no. 5, pp. 2562–2571. DOI: 10.1007/s11665-023-08887-1
- Poilov V.Z., Kazantsev A.L. Formation of titanium dioxide particles during hydrolysis and thermohydrolysis of aqueousalcoholic solutions of titanium tetrachloride. *Bulletin of Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 6, pp. 58–65. (In Russ.)
- Xu B., Zhao D., Sohn H.Y., Mohassab Y., Yang B., Lan Y., Yang J. Flash synthesis of Magnéli phase (TinO2n-1) nanoparticles by thermal plasma treatment of H2TiO3. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 4, pp. 3929–3936. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.184
- 29. Arif A.F., Balgis R., Ogi T., Iskandar F., Kinoshita A., Nakamura K., Okuyama K. Highly conductive nano-sized Magnéli phases titanium oxide (TiOx). *Scientific reports*, 2017, vol. 7, no. 1, article no. 3646. DOI: 10.1038/s41598-017-03509-y
- 30. Fridman A. Plasma chemistry. Cambridge, Cambridge university press, 2008. 978 p.
- 31. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Varaksin A.Y. Computational and experimental modeling in magnetoplasma aerodynamics and high-speed gas and plasma flows (a review). *Aerospace*, 2023, vol. 10, no. 8, article no. 662. DOI: 10.3390/aerospace10080662
- 32. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V. Numerical simulation of pulsed jets of a high-current pulsed surface discharge. *Computational Thermal Sciences: An International Journal*, 2021, vol. 13, no. 2, pp. 45–46. DOI: 10.1615/ComputThermalScien.2020034742
- 33. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Starostin A.V. Pulsed jets for dense plasma generation in an external magnetic field. *Russian Physics Journal*, 2020, vol. 62, no. 11, pp. 2041–2045. DOI: 10.1007/s11182-020-01942-7
- 34. Sivkov A.A., Nikitin D.S., Pak A.Y., Rakhmatullin I.A. Direct plasmadynamic synthesis of ultradisperse silicon carbide. *Technical Physics Letters*, 2013, vol. 39, pp. 105–107. DOI: 10.1134/S1063785013010392
- 35. Kvashnin A.G., Nikitin D.S., Shanenkov I.I., Chepkasov I.V., Kvashnina Y.A., Nassyrbayev A., Sivkov A.A., Bolatova Z., Pak A.Y. Large-scale synthesis and applications of hafnium-tantalum carbides. *Advanced Functional Materials*, 2022, vol. 32, no. 38, article no. 2206289. DOI: 10.1002/adfm.202206289
- 36. Shanenkov I., Nikitin D., Ivashutenko A., Rahmatullin I., Shanenkova Y., Nassyrbayev A., Han W., Sivkov A. Hardening the surface of metals with WC1-x coatings deposited by high-speed plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 389, Article no. 125639. doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125639
- Sivkov A., Vympina Y., Ivashutenko A., Rakhmatullin I., Shanenkova Y., Nikitin D., Shanenkov I. Plasma dynamic synthesis of highly defective fine titanium dioxide with tunable phase composition. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, no. 8, article no. 10862–10873. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.12.303
- 38. Bobashev S.V., Zhukov B.G., Kurakin R.A., Ponyaev S.A., Reznikov B.I., Rozov S.I. Parameters of erosive carbon plasma in the railgun channel. *Journal of Technical Physics*, 2010, vol. 80, no. 12, pp. 45–50. (In Russ.)
- 39. Swihart M. T. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current opinion in colloid & interface science*, 2003, vol. 8, no. 1, pp. 127–133. DOI: 10.1016/S1359-0294(03)00007-4
- Hidalgo-Jimenez J., Wang Q., Edalati K., Cubero-Sesín J.M., Razavi-Khosroshahi H., Ikoma Y., Gutiérrez-Fallas D., Dittel-Meza F.A., Rodríguez-Rufino J.C., Fuji M., Horita Z. Phase transformations, vacancy formation and variations of optical and photocatalytic properties in TiO2-ZnO composites by high-pressure torsion. *International Journal of Plasticity*, 2020, vol. 124, pp. 170–185. DOI: 10.1016/j.ijplas.2019.08.010

41. Ishigaki T., Nakada Y., Tarutani N., Uchikoshi T., Tsujimoto Y., Isobe M., Ogata H., Zhang C., Hao D. Enhanced visible-light photocatalytic activity of anatase-rutile mixed-phase nano-size powder given by high-temperature heat treatment. *Royal Society Open Science*, 2020, vol. 7, no. 1, article no. 191539. DOI: 10.1098/rsos.191539

### Information about the authors

**Ivan I. Shanenkov**, Cand. Sc., Head of the Laboratory, Tyumen State University, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation; Junior Researcher, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. i.i.shanenkov@utmn.ru; http://orcid.org/0000-0001-7499-5846 **Dmitry S. Nikitin**, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. nikitindmsr@yandex.ru; http://orcid.org/0000-0002-5015-6092 **Artur R. Nassyrbayev**, Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. arn1@tpu.ru; http://orcid.org/0000-0003-4761-8863

**Alexander I. Tsimmerman**, Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia. alextsimmer@yandex.ru; http://orcid.org/0009-0008-9474-7899

**Alexander A. Sivkov**, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. sivkov@tpu.ru; http://orcid.org/0000-0002-7685-5502

Received: 30.09.2024 Revised: 19.10.2024 Accepted: 28.10.2024 УДК 556.31 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4564 Шифр специальности ВАК: 1.6.6

# Химический состав природных вод восточного обрамления Сибирской платформы (Предверхоянский прогиб)

## Д.С. Малков<sup>1<sup>™</sup></sup>, А.И. Сурнин<sup>2</sup>, Н.В. Гусева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск <sup>2</sup> Акционерное общество «Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья», Россия, г. Новосибирск

## <sup>™</sup>MalkovDS@tpu.ru

Аннотация. Актуальность. Предгорные (краевые, перикратонные) прогибы играют весомую роль в процессах генерации и локализации скоплений углеводородов и являются перспективными нефтегазопоисковыми объектами. Многочисленные исследования подобного рода структур сфокусированы главным образом на геологическом строении, процессах формирования и перспективах нефтегазоносности этих территорий. Вопросы, связанные с геохимией природных вод, либо вовсе не освещены, либо приводятся в крайне ограниченном виде. Изучение на современном аналитическом уровне химического состава природных вод Предверхоянского прогиба позволит оценить гидрогеохимический фон и выявить особенности поведения основных компонентов водной среды в условиях резкой смены тектонической обстановки. Цель: изучение и выявление особенностей химического состава природных вод в условиях резкой смены тектонической обстановки на примере восточного обрамления Сибирской платформы в зоне ее сочленения с чешуйчато-надвиговыми дислокациям Верхояно-Колымской складчатой зоны. Методы. Измерения быстроизменяющихся параметров природных вод (pH, Eh, температура) проводились непосредственно в месте отбора проб портативным анализатором HQ-40D фирмы Hach Lange (США). Анализ химического состава вод проводился в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета с использованием методов ионной хроматографии на двухканальном безреагентном ионохроматографическом комплексе ICS-5000 с кондуктометрическим детектированием производства компании Dionex-Thermo Scientific (США). Содержание в исследуемых водах анионов СО3<sup>2-</sup> и НСО3<sup>-</sup> определялось традиционным для этих показателей методом титриметрии. Определение концентрации Si выполнялось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе NeXION 300D, Perkin Elmer (США). Результаты. Приводится обширный фактический материал о химическом составе природных вод бассейнов рек Томпо, Ляписке, Соболох-Маян (Собопол) во внутренней части Предверхоянского прогиба перед фронтом передовых надвигов западного склона Верхоянского антиклинория. Показаны закономерности распределения основных ионов, выявлены общие черты и различия между исследуемыми участками.

**Ключевые слова:** Предверхоянский прогиб, химический состав природных вод, гидрогеохимические особенности, главные ионы, Сибирская платформа

**Благодарности:** Обработка данных выполнена в рамках Государственного Задания РФ «Наука». Проект FSWW-2023-0008.

**Для цитирования:** Малков Д.С., Сурнин А.И., Гусева Н.В. Химический состав природных вод восточного обрамления Сибирской платформы (Предверхоянский прогиб) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георсурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 197–209. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4564

UDC 556.31 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4564

# Chemical composition of natural waters of the eastern rim of the Siberian platform (Predverkhoyansk foredeep)

## D.S. Malkov<sup>1<sup>⊠</sup></sup>, A.I. Surnin<sup>2</sup>, N.V. Guseva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation <sup>2</sup> Joint Stock Company Siberian Scientific Research Institute of Geology, Geophysics and Mineral Resources, Novosibirsk, Russian Federation

## <sup>™</sup>MalkovDS@tpu.ru

Abstract. Relevance. Foothill (foredeep, pericratonic) deflections play a significant role generation and localization of hydrocarbon accumulations and are promising objects of oil and gas exploration. Numerous studies of such structures are focused mainly on the geological structure, formation and prospects of oil and gas potential of these territories. Issues related to the geochemistry of natural waters are either not covered at all, or are presented in an extremely limited form. Studying the chemical composition of the natural waters of the Predverkhoyansk foredeep at the modern analytical level will make it possible to assess the hydrogeochemical background and emphasize the peculiarities of the behavior of the main components of the aquatic environment in conditions of a sharp change in the tectonic situation. Aim. To study and identify the hydrogeochemical features of the composition of natural waters in the area of the eastern framing of the Siberian platform in the region of its junction with the scaly-thrust dislocations of the Verkhovano-Kolyma folded zone. *Methods.* Measurements of rapidly changing parameters of natural waters (pH, Eh, temperature) were carried out directly at the sampling site with a portable HQ-40D analyzer from Hach Lange (USA). The analysis of the chemical composition of waters was carried out in the Problematic Research Laboratory of Hydrogeochemistry of Tomsk Polytechnic University using ion chromatography methods on a two-channel reagentless ionochromatographic complex ICS-5000 with conductometric detection manufactured by Dionex-Thegmo Scientific (USA). The content of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> anions in the studied waters was determined by the traditional titrimetry method for these indicators. The Si concentration was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry on a NeXION 300D device, Perkin Elmer (USA). Results. The paper presents the data on the chemical composition of the natural waters of the Tompo, Lyapiske, Sobolokh-Mayan (Sobopol) river basins in the inner part of the Predverkhoyansk foredeep in front of the cutting edge of the advanced thrust of the western slope of the Verkhoyansk anticlinorium. The patterns of the distribution of basic ions are shown, common features and differences between the studied sites are revealed.

**Keywords:** Predverkhoyansk foredeep, chemical composition of natural waters, hydrogeochemical features, major ions, Siberian platform

Acknowledgements: Data processing was carried out within the State Task of the RF "Nauka". Project FSWW-2023-0008.

**For citation:** Malkov D.S., Surnin A.I., Guseva N.V. Chemical composition of natural waters of the eastern rim of the Siberian platform (Predverkhoyansk foredeep). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 197–209. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4564

### Введение

Первые обобщающие научные работы, посвященные геологическому строению краевых прогибов, появились в 40–50 гг. прошлого века [1, 2]. Тогда же были оформлены и приведены их основные признаки: характерная форма (протяженные, узкие синклинальные прогибы), ассиметричное строение (крутое внутреннее крыло, примыкающее к складчатой зоне и пологое внешнее – к платформе), специфичный характер разрывных нарушений (сложные и резкие дислокации распространены преимущественно в зоне примыкания к складчатой области) и особенности состава вмещающих пород (в значительной мере это терригенные толщи с максимальной мощностью во внутренних частях прогиба). Проблемы нефтегазоносности краевых прогибов освещены в трудах [3, 4]. Изучению прогибов Сибирской платформы посвящены работы геологических институтов СНИИГГиМС и ВНИГРИ 1970–1980-х гг., публикации [5–9]. Из более поздних исследований следует выделить работы [10–17].

Все исследования перикратонных прогибов главным образом сфокусированы на их геологическом строении, процессах формирования и перспективах нефтегазоносности этих территорий. Вопросы, связанные с геохимией природных вод данных структур, либо вовсе не освещены, либо приводятся в крайне ограниченном виде.

Ранее проведенными исследованиями на примере конкретных объектов показана эффективность применения геохимических данных для прогноза нефтегазоностности различных геологических структур [18-20]. При проведении геохимических поисков встает вопрос о корректном определении фоновых концентраций химических элементов, соответствующих естественному обогащению компонентов природной среды [21-25], особенно это актуально при проведении гидрогеохимических работ в условиях распространения многолетней мерзлоты [26-29]. Кроме этого, в последнее время в практику геохимических исследований активно внедряются технологии обработки данных с использованием искусственного интеллекта [30-33], применение которых для построения достоверных прогнозов потребует значительного наращивания объемов открытых геохимических данных по районам с различными природно-климатическими и геолого-структурными условиями.

Целью данного исследования является изучение химического состава природных вод Предверхоянского прогиба и выявление геохимических особенностей гидросферы в районах резкой смены геолого-тектонических условий в пределах восточного обрамления Сибирской платформы.

### Объект и методы исследования

Предверхоянский прогиб представляет собой отрицательную структуру, в строении которой принимает участие комплекс каменноугольных, пермских, триасовых, юрских и меловых отложений. Прогиб вытянут вдоль складчатых обрамлений Западного Верхоянья в субмеридиональном направлении более чем на 1300 км, изгибаясь вдоль долины рек Лены и Алдана. Как и все краевые прогибы, он имеет асимметричное строение. В нем выделяются внешняя приплатформенная и внутренняя зона, примыкающая к складчатым сооружениям Верхоянских гор.

В силу своего географического расположения Предверхоянский прогиб крайне труднодоступен и остается слабоизученным объектом, и в этой связи любой полученный фактический материал требует внимательного изучения и представляет собой ценную информацию.

В течение двух полевых сезонов 2014 и 2015 гг. сотрудниками отдела гидрогеологии нефтегазоносных провинций и геоэкологии Сибирского научноисследовательского института геологии, геофизики и минерального сырья в схожих геологотектонических условиях были пройдены полевые маршруты по рекам (с юга на север) Томпо, Ляписке и Соболох-Маян (Собопол) (рис. 1). Все полевые маршруты последовательно по направлению от истока к устью пересекли три типовых участка – *горный*, где на дневную поверхность выходят более древние, интенсивно дислоцированные отложения складчатого обрамления; *пограничный* – тектоническая зона форланда Верхоянского складчатого пояса (граница Сибирской платформы), и собственно сам *прогиб* с выходом в зону моноклинального погружения мезозойских отложений. Суммарная длина полевых маршрутов по трем рекам составила более 600 км.

Основные характеристики исследуемых водных объектов приведены в таб. 1.

**Таблица 1.** Основные характеристики исследуемых рек [34, 35]

Table 1.	Main characteristics of the studied rivers [34, 35]						
Река River	Площадь водосбора, км <sup>2</sup> Water collecting area, km <sup>2</sup>	Длина, км Length, km	Расход воды, м³/с River flow, m³/s				
Томпо Тотро	42700	570	158,6 (279 км от устья km from mouth)				
Ляписке Lapiske	10300	299	_				
Собопол Sobopol	13300	411	82,1 (240 км от устья km from mouth)				

Передвижение полевых отрядов по рекам и пробоотбор проходили в летний период (июль–август) с использованием надувных ПВХ-лодок, оснащенных подвесными моторами.

Пробы воды отбирались не только из основного русла рек и притоков, а также из заводей, стариц и проток со слабым течением. В бассейнах рек Соболох-Маян и Ляписке были также опробованы пойменные озера. Шаг опробования в среднем составлял 1,5–2 км со сгущением до 1 км в зоне выхода в прогиб. Распределение отобранных проб по типам водопунктов представлено в табл. 2.

Пробы воды на полный химический анализ отбирались в одноразовые ПЭТ флаконы объемом 100 мл с соблюдением всех необходимых требований и рекомендаций.

Таблица 2.	Объем опробования по типам водопунктов
Table 2.	Volume of sampling by types of water points

Объект исследования Object of the study	Основное русло Main riverbed	Заводи и протоки Backwaters and branches	Притоки Tributaries	Пойменные озера Floodplain lakes	Bcero Total
бассейн р. Томпо Tompo river basin	36	33	12	-	81
бассейн р. Ляписке Lapiske river basin	40	29	54	7	130
бассейн р. Собопол Sobopol river basin	112	5	40	10	167
Итого проб воды Total water samples	188	67	106	17	378



**Puc. 1.** Обзорная схема района исследования **Fig. 1.** Overview scheme of the research area

Измерения быстроизменяющихся параметров природных вод (pH, Eh, температура) производились непосредственно в месте отбора проб портативным анализатором HQ-40D фирмы Hach Lange (США). Анализ химического состава вод проводился в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета с использованием методов ионной хроматографии на двухканальном безреагентном ионохроматографическом комплексе ICS-5000 с кондуктометрическим детектированием производства компании Dionex-Thermo Scientific (США). Содержание в исследуемых водах анионов  $CO_3^{2-}$  и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> определялось традиционным для этих показателей методом титриметрии. Определе-

ние концентрации Si выполнялось методом массспектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе NeXION 300D, Perkin Elmer (США).

#### Результаты исследования и их обсуждение

Природные воды изученной территории пресные и ультрапресные с минерализацией, как правило, не более 200 мг/л. Величина pH изменяется от 5,5 до 8,4 при среднем значении 7,2. Окислительновосстановительный потенциал находится в пределах от 28 до 292 мВ. Среднее значения Eh 186 мВ.

По ионному составу все изученные природные воды Предверхоянского прогиба достаточно однородны, о чем свидетельствует кучное расположение точек на диаграмме Пайпера (рис. 2).

Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2024. Т. 335. № 11. С. 197–209 Малков Д.С., Сурнин А.И., Гусева Н.В. Химический состав природных вод восточного обрамления Сибирской ...



**Рис. 2.** Диаграмма Пайпера природных вод Предверхоянского прогиба **Fig. 2.** Piper's plot of natural waters of the Predverkhoyansk foredeep

Среди катионов доминируют Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, а среди анионов –  $HCO_3^-$  и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Однако в бассейнах рек Ляписке и Соболох-Маян (Собопол) встречены единичные водопункты с преобладанием хлоридиона (до 78,3 %-экв) и иона натрия (до 65,7 %-экв). Данные пробы имеют нетипичный состав и сильно выбиваются из общей выборки, в связи с чем они были исключены из статистических расчетов.

В целом состав вод Предверхоянского прогиба по ряду показателей, таких как общая минерализация, содержание ионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ , близок к кларку речных вод [25]. Однако содержания таких ионов, как Na<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup>, в исследуемых водах заметно ниже, а ионов  $SO_4^{2-}$ , напротив, существенно выше, что может являться отражением особенностей состава подстилающих горных пород (табл. 3).

Общие характеристики химического состава изученных объектов, а также их специфику хорошо иллюстрирует диаграмма размаха «ящик с усами» (box and whiskers chart), представленная на рис. 3. При сопоставлении химического состава рассматриваемых рек выявлено, что, несмотря на схожие условия формирования, они различаются по своему химическому составу. Эти различия на первый взгляд могут показаться не столь значительными, однако для маломинерализованных вод это может являться отражением специфики процессов формирования их химического состава.

#### Характеристика природных вод бассейна р. Томпо

Маршрут по р. Томпо был выполнен в летний период 2014 г. и прошел от р. Ольчан (Уольчан) – левого притока р. Томпо, до приустьевой части. Это самая крупная и полноводная из всех изученных, в рамках данной работы, рек с площадью водосбора более 40 тыс. км<sup>2</sup>. Химический состав воды разных элементов речной системы р. Томпо представлен в табл. 4.

		Природны	е воды/Natural	waters	Кларк подземных вод	Кларк речной	
Компоненты	бассейн	бассейн	бассейн	Среднее содержание для	зоны вечнои мерзлоты	воды	
Components	р. Томпо	р. Ляписке	р. Собопол	Предверхоянского	Average for ground	Average for	
*	Tompo river	Lapiske river	Sobopol river	прогиба	waters permatrost zone	river waters	
	basin	basin	basin	Predverkhoyansk foredeep	[36]	[37]	
- U	6,7-8,4	<u>5,5-7,5</u>	6,0-7,9	5,5-8,4	65		
рн	7,4	7,0	7,2	7,2	0,5	_	
El	<u>129-268</u>	<u>37-250</u>	<u>28-292</u>	<u>28–292</u>			
En	228	161	184	186	-	_	
Co2+	6.0-54.1	1,0-29,7	2,1-33,6	<u>1,0-54,1</u>	16.0	14,7	
Ca <sup>2+</sup>	22,2	11,0	22,1	18,4	10,0		
M ~2+	1,7-13,7	0.4-6.9	0,7-9,6	<u>0,4–13,7</u>		2.65	
IVI g2'	5,0	2,1	5,5	4,2	5,05	3,65	
Na+	0.2-1.4	0.4-12.0	0,2-3,5	<u>0,2-12,0</u>	6.6.4		
	1,0	2,5	1,9	1,9	0,04	86	
	0,18-0,53	<0,1-2,50	< 0,1-2,45	<0,1-2,50	0.02	0,0	
IV.	0,39	0,51	0,43	0,45	0,03		
ЧСО	<u>19,5-172,0</u>	<u>7,3-105,0</u>	<u>8,5-79,3</u>	7,3-172,0	02.0	E2 0	
11003	65,8	39,4	55,3	52,3	02,0	55,0	
SO.2-	4,2-41,7	<u>&lt;0.05-52.3</u>	<u>0,1-54,8</u>	<u>&lt;0.05-54.8</u>	4.05	11 5	
304-	23,5	8,5	30,8	21,7	4,05	11,5	
Cl-	<0,1-0,52	<u>&lt;0,1-3,17</u>	<u>&lt;0,1-2,90</u>	<0,1-3,17	4.67	8 25	
CI	0,11	0,33	1,24	0,68	4,07	0,23	
Ci .	<u>1,2-2,7</u>	<u>0,8-4,6</u>	<u>0,3-4,3</u>	0.3-4.6			
51	1,9	2,2	1,9	2,0			
NOa	<u>&lt;0,1-1,72</u>	<0.1-2.70	<u>&lt;0,1-1,40</u>	<u>&lt;0,1-2,70</u>	0.31		
1103	0,44	0,28	0,33	0,34	0,51		
M < TDS	<u>37,6-254,6</u>	<u>9,7-147,0</u>	<u>14,2-177,9</u>	<u>9,7–254,6</u>		00 7	
Мобщ/ 1 D 3	118,0	64,3	117,2	99,6	_	99,1	
Количество проб	91	124	163	368			
Quantity of samples	01	144	105	500	_	_	

**Таблица 3**. Данные по химическому составу природных вод Предверхоянского прогиба, мг/л **Table 3**. Chemical composition of natural waters of the Predverkhoyansk foredeep, mg/l

Примечание: здесь и далее, в числителе – минимальное и максимальное значение, в знаменателе – среднее. Note: here and elsewhere, in the numerator – the minimum and maximum values, in the denominator – the average.

Таблица 4. Химический состав поверхностных вод бассейна р. Томпо, мг/л

Table 4.	Chemical composition of natural waters of the Tompo river basin, mg/l
----------	---

Компоненты	Основное русло	Заводи и протоки	Притоки
Components	Main riverbed	Backwaters and branches	Tributaries
ъН	<u>6,7-7,5</u>	<u>6,8-7,9</u>	<u>7,0-8,4</u>
pn	7,3	7,5	7,6
Fb	<u>188–267</u>	<u>129–268</u>	<u>188–260</u>
LII	234	224	223
Ca <sup>2+</sup>	<u>8,7-21,2</u>	<u>9,7-54,1</u>	<u>6.0-49.6</u>
Ca	16,8	25,9	28,5
Ma2+	<u>3.5-5.0</u>	<u>3,1-8,4</u>	<u>1.7–13.7</u>
1418	4,5	5,2	5,8
Na+	<u>1,0-1,4</u>	<u>0,4–1,4</u>	<u>0.2–1.3</u>
11a	1,1	1,0	0,6
<u></u> К+	<u>0,36-0,51</u>	0.25-0.53	<u>0,18-0,40</u>
K <sup>+</sup>	0,40	0,41	0,29
HCO	<u>19,5-61,0</u>	<u>21,9–172,0</u>	<u>24,4–168,4</u>
	46,1	78,9	88,8
SO /2-	<u>21,2-26,9</u>	<u>12,3-35,1</u>	4,2-41,7
	24,2	23,1	22,6
CI-	<u>&lt;0,1-0,52</u>	<u>&lt;0,1-0,44</u>	<u>&lt;0.1-0.14</u>
	0,11	0,12	0,08
Si	<u>1,5-2,3</u>	<u>1,4–2,5</u>	<u>1,2–2,7</u>
	1,8	1,9	1,8
NO <sub>2</sub>	<u>0,20–1,72</u>	<u>&lt;0,1-1,18</u>	<u>&lt;0.1-1.47</u>
	0,39	0,39	0,75
M. c. /TDS	<u>55,8–113,6</u>	<u>60,4–254,6</u>	<u>37,6-242,2</u>
тобщи гоз	93,3	134,7	146,7
Количество проб	36	33	12
Quantity of samples	50	55	14



**Рис. 3.** Диаграмма «ящик с усами», отражающая гидрогеохимические особенности изученных объектов. Крестик посередине – это среднее арифметическое; линия чуть выше или ниже крестика – медиана; нижняя и верхняя грань прямоугольника (типа ящика) соответствует первому и третьему квартилю; горизонтальные черточки на конце «усов» – максимальное и минимальное значение

**Fig. 3.** Box and whiskers chart reflecting the hydrogeochemical specificity of the studied objects. The cross in the middle is the arithmetic mean; the line just above or below the cross is the median; the lower and upper sides of the rectangle (box type) correspond to the first and third quartile; horizontal dashes at the end of the "whiskers" are the maximum and minimum values

Наиболее однородный состав характерен для вод основного русла реки. Это ультрапресные сульфатногидрокарбонатные или же гидрокарбонатносульфатные, магниево-кальциевые воды с минерализацией 55,8–113,6 мг/л (табл. 4). Столь низкая минерализация связана, вероятнее всего, с фактором разубоживания, так как маршрут по реке Томпо проходил в условиях «высокой воды» при частых, интенсивных осадках. Значения показателей рН и Еh характерны для поверхностных вод и изменяются незначительно.

В ионном составе преобладание сульфат-иона наблюдается в «горной» части, где на поверхности

и близко к ней залегают гипссодержащие горные породы. Ниже по течению соотношение двух главных анионов изменяется и составляет 65 %-экв. для  $HCO_3^-$  и 35 %-экв для  $SO_4^{2-}$  (рис. 4), при этом отмечается закономерный рост минерализации.

Формулы ионно-солевого состава для верхней (1) и нижней (2) части маршрута представлен ниже:

M 0,05 
$$\frac{SO_455 HCO_345}{Ca 58 Mg 35}$$
, (1)

M 0,08 
$$\frac{\text{HCO}_3 63 \text{ SO}_4 37}{\text{Ca 68 Mg 28}}$$
. (2)



**Рис. 4.** Общая минерализация (мг/л) и содержание ионов HCO3<sup>-</sup> и SO4<sup>2-</sup> (%-экв) в пробах воды из основного русла р. Томпо

*Fig. 4.* Total mineralization (mg/l) and content of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions (%-Eq) in water samples from the main channel of the Tompo river

Химический состав притоков наиболее разнообразен. В сравнении с основным руслом они характеризуются более щелочными условиями среды и повышением минерализации вод. Разброс значений минерализации – от 37,6 до 242,2 мг/л. Содержания макроэлементов в этих пробах также варьируется в весьма широких пределах. Как правило, это сульфатно-гидрокарбонатные воды с минерализацией в среднем 147 мг/л. Воды заводей имеют преимущественно гидрокарбонатный кальциево-магниевый, магниево-кальциевый состав.

### Характеристика природных вод бассейна р. Ляписке

Маршрут по р. Ляписке был выполнен в летний период 2015 г. и прошел от ручья Дотитчан – правого притока Ляписке, до устья. Бо́льшая часть маршрута приходится на горный участок, на протяжении которого река пересекает с востока на запад несколько горных хребтов: Тагындянский, Малыкай-Хая, Муосучанский, Быгынский, Кутургинский и Усть-Вилюйский. Горный характер реки нашел отражение и в химическом составе вод (табл. 5).

Природные воды бассейна р. Ляписке характеризуются более низкой минерализацией, пониженными значениями pH и более высокими концентрациями ионов Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>, в сравнении с вышерассмотренным объектом, что может свидетельствовать о преобладании атмосферного фактора при формировании их состава и более активном водообмене. В составе вод притоков в отдельных точках отмечается повышенные концентрации сульфат-иона и пониженная величина pH, что может косвенно указывать на возможность растворения сульфидных минералов, наблюдаемых в горной части.

Таблица 5.	Химический	состав	поверхностных	вод	бас-
	сейна р. Ляп	иске, мг/	/л		

Table 5.Chemical composition of natural waters of the<br/>Lapiske river basin, mg/l

Компонен- ты Components	Основное русло Main riverbed	Заводи и протоки Backwaters and branches	Притоки Tributaries	Пойменные озера Floodplain lakes
рН	<u>6,5–7,5</u>	<u>5,5–7,5</u>	<u>5,5–7,4</u>	<u>5.6–7.1</u>
	7,1	7,1	6,9	6,4
Eh	<u>69–240</u>	<u>37–239</u>	<u>51–250</u>	<u>160–242</u>
	162	155	156	194
Ca <sup>2+</sup>	<u>9,2–15,5</u>	<u>4,1–22,2</u>	<u>2,2–29,7</u>	<u>1,0–15,7</u>
	12,0	13,3	9,5	6,8
Mg <sup>2+</sup>	<u>1.7–3,3</u>	<u>1,6–4,2</u>	<u>0.5–3,9</u>	<u>0,4–6,9</u>
	2,3	2,5	1,6	2,3
Na⁺	<u>2,2–3,4</u>	<u>1,0-11,0</u>	<u>0.4–12,0</u>	<u>0.4–2,7</u>
	2,6	3,2	2,2	1,4
К+	<u>0,48–0,83</u>	<u>0,29–2,50</u>	<u>&lt;0,1-0,80</u>	<u>0,15–1,59</u>
	0,60	0,69	0,36	0,48
HCO₃-	<u>34,1–51,2</u>	<u>22,0–105,0</u>	<u>7,3–97,6</u>	<u>7,3–80,5</u>
	41,0	51,9	33,2	33,3
SO4 <sup>2-</sup>	<u>6,4–14,6</u>	<u>&lt;0,05–15,9</u>	<u>&lt;0,05–52,3</u>	<u>&lt;0,05–2,8</u>
	10,9	9,1	7,2	1,2
Cl-	<u>0,10–1,00</u>	<u>&lt;0,1-3,17</u>	<u>&lt;0,1-2,20</u>	<u>&lt;0,1-0,45</u>
	0,35	1,42	0,26	0,15
Si	<u>1.7–2,5</u>	<u>2,0-3,3</u>	<u>0,8–4,6</u>	<u>0,9–3,3</u>
	2,1	2,5	2,3	1,8
NO <sub>3</sub>	<u>&lt;0,1-2,70</u>	<u>&lt;0,1-1,40</u>	<u>&lt;0,1-1,60</u>	<u>&lt;0,1-1,02</u>
	0,29	0,27	0,29	0,21
M <sub>общ</sub> /TDS	<u>55,9–84,3</u>	<u>29,4–147,0</u>	<u>10,9–136,4</u>	<u>9,7–106,3</u>
	69,8	80,4	54,4	45,6
Количе- ство проб Quantity of samples	40	29	54	7

### Характеристика природных вод бассейна р. Соболох-Маян

Маршрут по р. Соболох-Маян (Собопол) был выполнен в летний период 2015 г. и прошел от оз. Куоланда-Кюель, расположенного в пойменной части крупного правого притока (р. Куоланда), до приустьевой части.

По сравнению с другими изученными объектами, природные воды бассейна р. Соболох-Маян наиболее минерализованы и богаты ионами  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  и Cl<sup>-</sup> (табл. 6).

Воды с самой высокой минерализацией 200–250 мг/л отмечаются в горном озере Куоланда-Кюель, расположенном в тектонической зоне вертикальных разломов Собопольского сдвига. Они отличаются хлоридным (>75 %-экв) кальциево-натриевым составом. Абсолютные содержания хлорид-иона достигают 85–110 мг/л, в то время как его фоновые концентрации в бассейне р. Соболох-Маян (Собопол) не превышают 3 мг/л.

Наиболее близкие по составу подземные воды (3) изучены в Усть-Вилюском районе Якутии, где при опробовании субкриогенного мелового терригенного водоносного комплекса были встречены также гидрокарбонатно-хлоридные, кальциевонатриевые воды, но со значительно более высокой минерализацией – от 1,7 до 4,0 г/л. (Усть-Вилюйская скважина № 6, 265 м) [38].

M 2,0 
$$\frac{\text{Cl70 HCO}_3 45}{\text{Na 60 Ca 30 Mg 10}}$$
. (3)

Формирование подобной аномалии хлоридных натриевых вод в ландшафтной обстановке Западного Верхоянья интерпретируется однозначно как результат глубинной восходящей разгрузки поземных вод. Благоприятные условия для восходящей разгрузки глубинных флюидов создает вертикальная трещиноватость пород, сопровождающая сдвиговые разломы, широко распространенные в исследуемом регионе [11–13].

### Заключение

Химический состав природных вод Предверхоянского прогиба, изученный в пределах бассейнов рек Томпо, Ляписке и Соболох-Маян (Собопол), разнообразен. Общая минерализация изученных вод, как правило, не превышает 200 мг/л, а преобладающее значение имеют традиционные для поверхностных вод ионы  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$  и  $SO_4^{2-}$ . В долинах рек Ляписке и Соболох-Маян встречены и опробованы нетипичные для данной территории воды хлоридного натриевого и гидрокарбонатного натриевого состава.

Компоненты	Основное русло	Заводи и протоки	Притоки	Пойменные озера	оз. Куоланда-Кюель						
Components	Main riverbed	Backwaters and branches	Tributaries	Floodplain lakes	Lake Kuolanda-Kuel						
рН	7,0 - 7,9	6,4 - 7,3	6,2 - 7,3	6,0 - 7,0	7,0 - 7,1						
	7,4	7,0	6,9	6,4	7,1						
Eh	87 - 289	150 - 209	28 - 292	150 - 215	113 - 149						
	189	178	172	189	134						
Ca <sup>2+</sup>	25,2 - 29,6	5,7 – 25,2	3,8 - 19,9	2,1 - 18,7	16,7 - 19,6						
	27,5	15,8	9,7	7,8	18,1						
Mg <sup>2+</sup>	5,9 - 9,6	1,4-6,7	0,8 - 5,3	0,7-4,8	4,1 - 4,8						
	6,8	3,8	2,5	1,8	4,4						
Na+	1,2 - 2,8	0,5-2,1	0,4 - 3,5	0,2 - 1,5	43,8 - 61,4						
	2,0	1,5	1,7	0,6	51,2						
К+	0,17 - 0,63	< 0,1 - 0,62	< 0,1 - 2,45	0,10 - 0,87	0,47 - 0,61						
	0,47	0,41	0,29	0,50	0,50						
HCO3⁻	53,7 — 79,3	17,1 - 64,7	12,2 — 70,8	8,5 — 45,1	34,2 - 39,0						
	63,1	48,8	38,6	25,2	36,9						
SO4 <sup>2-</sup>	35,2 - 54,8	2,8 - 40,5	0,1 - 26,8	0,4 - 29,8	10,1 - 11,8						
	42,3	18,2	3,9	5,9	10,7						
Cl-	0,90 - 2,90	< 0,1 - 1,48	< 0,1 - 1,44	< 0,1 - 0,96	84,5 - 109,9						
	1,70	0,74	0,15	0,24	98,5						
Si	1,4 - 3,2	1,5 - 3,0	0,4 - 4,3	0,3 - 1,7	0,3 - 0,4						
	1,9	2,1	2,1	0,7	0,3						
NO <sub>3</sub>	< 0,1 - 1,40	< 0,1 - 0,55	< 0,1 - 0,56	< 0,1 - 0,98	< 0,1 - 0,25						
	0,38	0,31	0,17	0,37	0,17						
M <sub>общ</sub> /TDS	122,9 — 177,9	27,6 — 136,5	17,6 - 100,4	14,2 — 101,3	193,8 - 245,9						
	144,0	89,3	56,9	42,0	220,3						
Количество проб	112	5	40	6	4						
Quantity of samples	***	5	10	Ŭ							

**Таблица 6.** Химический состав поверхностных вод бассейна р. Собопол, мг/л **Table 6.** Chemical composition of natural waters of the Sobopol river basin, ma/l

Наблюдаемые гидрохимические аномалии указывают на современные процессы восходящей разгрузки глубинных флюидов из толщ в основании осадочного чехла по проницаемым зонам, связанным со складчато-надвиговыми дислокациями сочленения Сибирской платформы с передовыми структурами Верхоянья.

При сопоставлении химического состава рек в горной и платформенной части выявлено, что роль сульфат-иона доминирует в верховьях, где отмечены выходы гипссодержащих горных пород.

Представленные результаты отражают фоновые содержание основных химических элементов при-

родных вод, распространенных в пределах Предверхоянского прогиба. Показаны закономерности распределения основных ионов, выявлены общие черты и различия между исследуемыми участками. Полученный фактический материал может послужить фундаментом для более детальных исследований, направленных на изучение процессов формирования состава природных вод в условиях распространения многолетней мерзлоты, а также применяться для обоснования комплекса гидрогеологических критериев прогноза нефтегазоносности осадочных бассейнов восточного обрамления Сибирской платформы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Шатский Н.С. О структурных связях платформы со складчатыми геосинклинальными областями. Статья 3. // Известия Академии наук СССР, сер. геол. 1947. № 5.
- Пущаровский Ю.М. Краевые прогибы, их тектоническое строение и развитие // Труды Геологического Института АН СССР. – 1959. – Вып. 28. – С. 154
- Проблемы тектоники и нефтегазоносности краевых прогибов / М.И. Варенцов, С.М. Дорошко, И.К. Королюк, А.Д. Сидров. – М.: Недра, 1973. – 231 с.
- 4. Геологическое строение и нефтегазоносность краевых прогибов / под ред. Н.А. Еременко. М.: Наука, 1980. 233 с.
- Натапов Л.М., Леонов Б.Н., Битерман И.М. Перспективы северо-восточной части Сибирской платформы и северной ветви Предверхоянского прогиба на нефть и газ // Геологическое строение и нефтегазоносность восточной части Сибирской платформы и прилегающих районов. – М.: Недра, 1968. – С. 299–305.
- 6. Об условиях формирования залежей газа и нефти в Вилюйской синеклизе и Приверхоянском прогибе / Г.Д. Лавров, В.В. Забалуев, Л.А. Грубов и др. // Труды ВНИГРИ. 1976. № 385. С. 6–20.
- Oil and gas potential of the Siberian Platform / A.E. Kontorovich, K.K. Makarov, N.V. Melnikov V.E. Savitsky, V.S. Staroseltsev, V.S. Surkov, K.R. Chepikov // World Petroleum Congress Proceedings 10. – Bucharest, 09–14 September 1979. – P. 183–189.
- Сафронов А.Ф. Геология и перспективы нефтегазоносности северной части Предверхоянского прогиба. Новосибирск: Наука, 1974. – 112 с.
- 9. Данилов В.Н. Геологическое строение краевых прогибов. Общие черты и отличия // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». 2010. № 2 (5). С. 269–279.
- 10. Силантьев Ю.Б., Ившина Е.В. Особенности формирования углеводородных систем краевых прогибов // Научнотехнический сборник «Вести газовой науки». – 2010. – № 2 (5). – С. 288–292.
- 11. Мигурский Ф.А., Якупова Е.М. Обоснование региональных исследований нефтегазоносности Предверхоянского перикратонного прогиба // Геология нефти и газа. 2017. № 3. С. 18–25.
- 12. Якупова Е.М. Нефтегазоперспективность складчато-надвигового пояса северной части Предверхоянского прогиба // Актуальные проблемы нефти и газа. 2018. № 3 (22). DOI: 10.29222/ipng.2078-5712.2018-22.art4.
- Ситников В.С., Погодаев А.В., Кушмар И.А. Новые данные о тектонике и перспективах нефтегазоносности территории сочленения Северо-Алданской, Вилюйской и Предверхоянской НГО // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России: Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции. – Якутск, 18–20 апреля 2018. – Якутск: СВФУ, 2018. – С. 330–333.
- 14. Региональные геофизические исследования Предверхоянского краевого прогиба и Вилюйской синеклизы основа оптимизации дальнейших работ на нефть и газ в регионе / В.А. Трофимов, Ф.Ф. Закиров, В.И. Косовцев, Л.Ю. Колесниченко // ГеоЕвразия 2018. М.: ООО «ПолиПРЕСС», 2018. С. 64–67.
- Петров Д.М., Сивцев А.И. Перспективы нефтегазоносности верхней части разреза Предверхоянского прогиба // Рифтогенез, орогенез и сопутствующие процессы. – Иркутск, 14–15 октября 2019. – Иркутск: Институт земной коры Сибирского отделения РАН, 2019. – С. 127–129.
- 16. Геолого-геофизические особенности строения Предверхоянского краевого прогиба и прилегающих территорий по данным нового сейсморазведочного речного профиля МОГТ-2D и переинтерпретации архивных материалов / М.Н. Шапорина, Е.В. Мосягин, О.Г. Садур, В.Н. Беспечный // Геология нефти и газа. – 2021. – № 5. – С. 55–73.
- Щепелин М.А., Делиу Е.А., Хуснуллина Г.Р. Геологическое строение и перспективы открытия месторождения в южной части Предверхоянской нефтегазоносной области (республика Саха (Якутия) // Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности. – М., 17–19 октября 2022. – М.: ИПНГ РАН, 2022. – С. 380–383.
- 18. Exploring the prospects of deep natural gas resources from the geochemical parameters of the Shahejie Formation source rocks in the Banqiao depression / Q. Liua, L. Zhangb, Z. Chenc, G. Hand , X. Fua , J. Tengd, Y. Wange // Natural Gas Industry B. – 2024. – Vol. 11. – № 4. – P. 443–453.
- 19. Kharaka Y., Hitchon B, Hanor J. Groundwater and Petroleum. Ontario: Groundwater project, 2024. 372 p.
- Potential petroleum prospects in the middle Benue trough, central Nigeria: inferences from integrated applications of geological, geophysical and geochemical studies / U.A. Lar, T. Bata, H. Dibal, S.N. Yusuf, I. Lekmanga, M. Goyit, E. Yennea // Scientific African. – 2022. – Vol. 19. DOI: 10.1016/j.sciaf.2022.e01436.

- Galuszka A. A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland // Environmental Geology. 2007. – Vol. 52. – P. 861–870.
- 22. Determination of the geochemical background and anomalies in areas with variable lithologies / L. Hao, X. Zhao, Y. Zhao, J. Lu, L. Sun // Journal of Geochemical Exploration. 2014. Vol. 139. P. 177–182.
- 23. Reimann C., Garrett R.G. Geochemical background concept and reality // Science of The Total Environment. 2005. Vol. 350. № 1–3. P. 12–27. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.01.047
- Geochemical and statistical approach to evaluate background concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn (case study: Eastern Poland) / W. Zglobicki, L. Lata, A. Plak, M. Reszka // Environmental Earth Sciences. 2011. Vol. 62. P. 347–355.
- Helsel D.R., Hirsch R.M. Statistical methods in water resources techniques of water resources investigations // U.S. Geological Survey. – 2002. – B. 4. – Ch. A3. DOI: 10.3133/tm4A3.
- 26. Guseva N. The origin of the natural water chemical composition in the permafrost region of the eastern slope of the Polar Urals // Water. - 2016. - Vol. 8. - № 12. - P. 594–614.
- 27. Krickov I., Lim A., Pokrovsky O. Major and trace elements in suspended matter of western Siberian rivers: first assessment across permafrost zones and landscape parameters of watersheds // Geochimica et Cosmochimica Acta. -2020. Vol. 269. P. 429-450. DOI: 10.1016/j.gca.2019.11.005.
- Wang X., Chen R., Song Y. Changes in river discharge in typical mountain permafrost catchments, northwestern China // Quaternary International. – 2019. – Vol. 519. – P. 32–41.
- Li Z.J., Li Z.X., Song Y. Environment significance and hydrochemical characteristics of supra-permafrost water in the source region of the Yangtze River // Science of The Total Environment. –2018. – Vol. 644. – P. 1141–1151. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.029.
- Siamese network based prospecting prediction method: a case study from the Au deposit in the Chongli mineral concentrate area in Zhangjiakou, Hebei Province, China / K. Ding, L. Xue, X. Ran, J. Wang, Q. Yan // Ore Geology Reviews. – 2022. – Vol. 148. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2022.105024.
- Ahmmed B., Vesselinov V. Machine learning and shallow groundwater chemistry to identify geothermal prospects in the Great Basin, USA // Renewable Energy. – 2022. – Vol. 197. – P. 1034–1048. DOI: 10.1016/j.renene.2022.08.024.
- Machine learning based prospect targeting: a case of gold occurrence in central parts of Tanzania, East Africa / S. Gawusu, B.N. Mvile, M. Abu, J.D. Kalimenze // Ore and Energy Resource Geology. – 2024. – Vol. 17. DOI: 10.1016/j.oreoa.2024.100065.
- Ahmadi M. Artificial intelligence for a more sustainable oil and gas industry and the energy transition // Case Studies and Code Examples. – 2024. DOI: 10.1016/j.egyai.2020.100041.
- 34. Ресурсы поверхностных вод СССР: гидрологическая изученность. Т. 17. Ленско-Индигирский район. Вып. 5. Нижняя Лена (бассейн р. Лены ниже устья р. Вилюй) / под ред. А.С. Шароглазова. Л.: Гидрометеоиздат, 1965. 120 с.
- 35. Ресурсы поверхностных вод СССР: гидрологическая изученность. Т. 17. Ленско-Индигирский район. Вып. 3. Бассейн р. Алдан / под ред. И.В. Осиповой. Л.: Гидрометеоиздат, 1966. 210 с.
- 36. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 366 с.
- 37. Meybeck M. Concentration des aux fluviales en elements majeurs et apports en solution aux oceans // Revue de Geologie Dynamique et de Geographie Physique. 1979. Vol. 21. № 3. P. 215–246.
- 38. Государственная геологическая карта Российской федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Лист Q-52 Верхоянские цепи. Объяснительная записка. СПб.: Изд-во СПб картфабрики ВСЕГЕИ, 2009. 347 с.

### Информация об авторах

**Денис Сергеевич Малков**, аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; MalkovDS@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0001-9614-7506

**Алексей Иванович Сурнин**, кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией гидрогеологии нефтегазоносных провинций Акционерного общества «Сибирский научноисследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья», Россия, 630091, г. Новосибирск, Красный пр., 67; SurninAI@rusgeology.ru

**Наталья Владимировна Гусева**, доктор геолого-минералогических наук, профессор, заместитель директора по научно-образовательной деятельности Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; GusevaNV@tpu.ru

Поступила в редакцию: 03.04.2024 Поступила после рецензирования: 16.10.2024 Принята к публикации: 28.10.2024

#### REFERENCES

- 1. Shatsky N.S. On the structural connections of the platform with folded geosynclinic areas. *Bulletin of the USSR Academician of Sciences, geological series*, 1947, no. 5. (In Russ.)
- 2. Pushcharovskiy Yu.M. Foredeep deflections, their tectonic structure and development. *Proceedings of the Geological Institute of the USSR Academy of Sciences*, 1959, vol. 28, 154 p. (In Russ.)
- 3. *Problems of tectonics and oil and gas potential of foredeep deflections*. Ed. by M.I. Varentsov. Moscow, Nedra Publ., 1973. 231 p. (In Russ.)

- 4. *Geological structure and oil and gas potential of foredeep deflections* Ed. by N.A. Eremenko. Moscow, Nauka Publ., 1980. 233 p. (In Russ.)
- 5. Natapov L.M., Leonov B.N., Bikerman I.M. Prospects of the northeastern part of the Siberian platform and the northern branch of the Predverkhoyansk foredeep for oil and gas. *Geological structure and oil and gas potential of the eastern part of the Siberian Platform and adjacent areas.* Moscow, Nedra Publ., 1968. pp. 299–305. (In Russ.)
- 6. Lavrov G.D., Zabaluev V.V., Grubov L.A. On the conditions of formation of gas and oil deposits in the Vilyui syneclise and the Priverkhoyansk foredeep. *Proceedings of VNIGRI*, 1976, no. 385, pp. 6–20. (In Russ.)
- Kontorovich A.E., Makarov K.K., Melnikov N.V. Savitsky V.E., Staroseltsev V.S., Surkov V.S., Trofimuk A.A., Chepikov K.R. Oil and gas potential of the Siberian Platform. *World Petroleum Congress Proceedings*. Bucharest, Romania, September 9–14, 1979. pp. 183–189.
- 8. Safronov A.F. *Geology and prospects of oil and gas potential of the northern part of the Predverkhoyansk foredeep.* Novosibirsk, Nauka Publ., 1974. 112 p. (In Russ.)
- Danilov V.N. Geological structure of foredeep. Common features and differences. Scientific and technical collection of News of Gas Science, 2010, no. 2 (5), pp. 269–279. (In Russ.)
- 10. Silantyev Yu.B., Ivshina E.V. Features of formation of hydrocarbon systems of marginal deflections. *Scientific and technical collection of News of Gas Science*, 2010, no. 2 (5), pp. 288–292. (In Russ.)
- 11. Migursky F.A., Yakupova E.M. Feasibility of regional studies of oil and gas potential of the Predverkhoyansk pericratonic foredeep. *Geology of oil and gas*, 2017, no. 3, pp. 18–25. (In Russ.)
- 12. Yakupova E.M. Oil and gas prospects of the fold-over belt of the northern part of the predverhoyansky foredeep. *Actual Problems of Oil and Gas*, 2018, no. 3 (22). (In Russ.) DOI: 10.29222/ipng.2078-5712.2018-22.art4.
- Sitnikov V.S., Pogodaev A.V., Kushmar I.A. New data on tectonics and prospects of oil and gas potential of the territory of the junction of the Severo-Aldanskaya, Vilyuyskaya and Predverkhoyanskaya petroleum region. *Geology and mineral resources North-East of Russia.* Yakutsk, April 08–20, 2018. Yakutsk, NEFU Publ., 2018. pp. 330–333. (In Russ.)
- Trofimov V.A., Zakirov F.F., Kosovtsev V.I., Kolesnichenko L.Y. Regional geophysical studies of the Prederkhoyansk foredeep and the Vilyui syneclise are the basis for optimizing further work on oil and gas in the region. *Geoeurasia 2018*. Moscow, February 5–8, 2018. Moscow, PolyPRESS Publ., 2018. pp. 64–67. (In Russ.)
- 15. Petrov D.M., Sivtsev A.I. Prospects of oil and gas potential of the upper part of the section of the Predverkhoyansk foredeep. *Rifting, orogenesis, and accompanied processes*. Irkutsk, October 14–15, 2019. Irkutsk, IEC SB RAS Publ., 2019. pp. 127–129. (In Russ.)
- 16. Shaporina M.N., Mosyagin E.V., Sadur O.G., Bespechnyi V.N. Geological and geophysical structural features of Predverkhoyansky Foreland Basin and neighbouring areas: data from new along-river 2D CDP seismic survey line and reinterpretation of legacy data. *Russian oil & gas geology*, 2021, no. 5, pp. 55–73. (In Russ.)
- 17. Shchepelin M.A., Deliu E.A., Khusnullina G.R. Geological structure and prospects of field discovery in the southern part of the Predverkhoyansk petroleum region (Republic of Sakha (Yakutia). *The fundamental basis of innovative technologies in the oil and gas industry*. Moscow, October 17–19, 2022. Moscow, OGRI RAS Publ., 2022. pp. 380–383 (In Russ.)
- 18. Liua Q., Zhangb L., Chenc Z., Hand G., Fua X., Tengd J., Wange Y. Exploring the prospects of deep natural gas resources from the geochemical parameters of the Shahejie Formation source rocks in the Banqiao depression. *Natural Gas Industry B*, 2024, vol. 11, no. 4. pp. 443–453.
- 19. Kharaka Y., Hitchon B., Hanor J. Groundwater and Petroleum. Ontario, Groundwater project, 2024. 372 p.
- Lar U.A., Bata T., Dibal H., Yusuf S.N., Lekmanga I., Goyit M., Yennea E. Potential petroleum prospects in the middle Benue trough, central Nigeria: inferences from integrated applications of geological, geophysical and geochemical studies. *Scientific African*, 2022, vol. 19. DOI: 10.1016/j.sciaf.2022.e01436.
- 21. Galuszka A. A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. *Environmental Geology*, 2007, vol. 52, pp. 861–870.
- 22. Hao L., Zhao X., Zhao Y., Lu J., Sun L. Determination of the geochemical background and anomalies in areas with variable lithologies. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, vol. 139, pp. 177–182.
- 23. Reimann C., Garrett R.G. Geochemical background concept and reality. *Science of The Total Environment*, 2005, vol. 350, no. 1–3, pp. 12–27. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.01.047
- 24. Zglobicki W., Lata L., Plak A., Reszka M. Geochemical and statistical approach to evaluate background concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn (case study: Eastern Poland). *Environmental Earth Sciences*, 2011, vol. 62, pp. 347–355.
- Helsel D.R., Hirsch R.M. Statistical methods in water resources techniques of water resources investigations. U.S. *Geological Survey*, 2002, B. 4, Ch. A3. DOI: 10.3133/tm4A3.
- 26. Guseva N. The origin of the natural water chemical composition in the permafrost region of the eastern slope of the Polar Urals. *Water*, 2016, vol. 8, no. 12, pp. 594–614.
- 27. Krickov I., Lim A., Pokrovsky O. Major and trace elements in suspended matter of western Siberian rivers: first assessment across permafrost zones and landscape parameters of watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, vol. 269, pp. 429–450. DOI: 10.1016/j.gca.2019.11.005.
- 28. Wang X., Chen R., Song Y. Changes in river discharge in typical mountain permafrost catchments, northwestern China. *Quaternary International*, 2019, vol. 519, pp. 32–41.
- 29. Li ZJ., Li ZX., Song Y. Environment significance and hydrochemical characteristics of supra-permafrost water in the source region of the Yangtze River. *Science of The Total Environment*, 2018, vol. 644, pp. 1141–1151. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.029.
- 30. Ding K., Xue L., Ran X., Wang J., Yan Q. Siamese network based prospecting prediction method: a case study from the Au deposit in the Chongli mineral concentrate area in Zhangjiakou, Hebei Province, China. Ore Geology Reviews, 2022, vol. 148. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2022.105024.

- 31. Ahmmed B., Vesselinov V. Machine learning and shallow groundwater chemistry to identify geothermal prospects in the Great Basin, USA. *Renewable Energy*, 2022, vol. 197, pp. 1034–1048. DOI: 10.1016/j.renene.2022.08.024.
- 32. Gawusu S., Mvile B.N., Abu M., Kalimenze J.D. Machine learning based prospect targeting: A case of gold occurrence in central parts of Tanzania, East Africa. *Ore and Energy Resource Geology*, 2024, vol. 17. DOI: 10.1016/j.oreoa.2024.100065.
- 33. Ahmadi M. Artificial intelligence for a more sustainable oil and gas industry and the energy transition. *Case Studies and Code Examples*, 2024. DOI: 10.1016/j.egyai.2020.100041.
- 34. Surface water resources of the USSR: hydrological studies. Vol. 17. Lensk-Indigirsky district. Iss. 5. Lower Lena (Lena river basin below the mouth of the Vilyui River). Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1965. 120 p. (In Russ.)
- 35. Surface water resources of the USSR: hydrological studies. Vol. 17. Lensk-Indigirsky district. Iss. 3. Aldan River basin. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1966. 210 p. (In Russ.)
- 36. Shvartsev S. L Hydrogeochemistry of the hypergenesis zone. Moscow, Nedra Publ., 366 p. (In Russ.)
- 37. Meybeck M. Concentration of the fluvial waters in major elements and contributions in solution to the oceans. *Revue de Geologie Dynamique et de Geographie Physique*, 1979, vol. 21, no. 3, pp. 215–246. (In French)
- 38. State geological map of the Russian Federation. Scale 1:1000000 (third generation). Sheet Q-52 Verkhoyansk chains: explanatory note. St. Petersburg, VSEGEI Publ. house, 2009. 347 p. (In Russ.)

### Information about the author

**Denis S. Malkov**, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. MalkovDS@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0001-9614-7506

**Alexey I. Surnin**, Cand. Sc., Head of Department, Siberian Research Institute of Geology, Geophysics and Mineral Raw Materials, 67, Krasny avenue, Novosibirsk, 630091, Russian Federation. SurninAI@rusgeology.ru

**Natalya V. Guseva**, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. GusevaNV@tpu.ru

Received: 03.04.2024 Revised: 16.10.2024 Accepted: 28.10.2024 УДК 691.335 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4557 Шифр специальности ВАК: 1.3.14, 2.4.6

## Подходы к способу гранулирования золы уноса теплоэлектростанций

## Н.И. Горячева, А.В. Полтавец, А.Р. Богомолов<sup>™</sup>, Е.Ю. Темникова

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Россия, г. Кемерово

<sup>™</sup>barom@kuzstu.ru

Аннотация. Актуальность. Исследование направлено на снижение влияния недостатков (пыление) в процессе вовлечения в обращение летучей золы уноса, препятствующих более широкому использованию ценного вторичного сырья в производстве востребованных продуктов. Направление работы соответствует Комплексному плану утилизации отходов угольных электростанций и котельных, утверждённому распоряжением Правительства РФ от 15.06.2022 г. № 1557-р. Цель. Разработка оптимальной технологии получения гранул из золы уноса Кемеровской ГРЭС с использованием в качестве связующего двух видов веществ аналогичной природы в зависимости от концентрации связующего в водном растворе, времени задержки набора прочности и показателя истираемости. Объект. Гранулят, или окатыш, из летучей золы уноса на основе связующего: экспериментального алюмосиликатного клея и жидкого натриевого стекла «Диола-53». Методы. Испытания по определению прочности проводились на гидравлическом прессе по ГОСТ 8929-2020, по определению показателя истираемости крупного заполнителя в полочном барабане – по ГОСТ 9758-2012. Использовали два способа гранулирования золы уноса: 1) одностадийный – гранулирование с использованием рыночного жидкого стекла; 2) двухстадийный – приготовление (варка) алюмосиликатного клея из золы уноса и гранулирование. Получение жидкого алюмосиликатного клея осуществлялось экспериментальным способом в емкости с использованием колбонагревателя и перемешивающего устройства. Результаты и выводы. Установлены различия по времени задержки набора прочности и показателя истираемости гранул, полученных двумя способами на основе золы уноса Кемеровской ГРЭС при использовании в качестве связующего вещества алюмосиликатного клея и жидкого натриевого стекла «Диола-53». Найдены зависимости времени задержки набора прочности и показателя истираемости гранул от концентрации (доли) водного раствора связующего вещества. Определены удельные затраты на производство гранул для каждого связующего вещества и его доли в водном растворе. Гранулят из золы уноса на основе связующего: экспериментального алюмосиликатного клея и жидкого натриевого стекла «Диола-53», может без пыления транспортироваться любым видом транспорта и служить потенциальным сырьем для производства цемента компонентом в производстве бетонов.

Ключевые слова: зола уноса, гранулирование, жидкое стекло, алюмосиликатный клей, прочность, истирание

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № 075-03-2024-082/2 от 15.02.2024 г. (FZES-2024-0001).

**Для цитирования:** Подходы к способу гранулирования золы уноса теплоэлектростанций / Н.И. Горячева, А.В. Полтавец, А.Р. Богомолов, Е.Ю. Темникова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 210–218. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4557

UDK 691.335 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4557

# Approaches to the method of granulation of fly ash of power plants

## N.I. Goryacheva, A.V. Poltavets, A.R. Bogomolov<sup>™</sup>, E.Yu. Temnikova

T.F. Gorbachev Kusbass State Technical University, Kemerovo, Russian Federation

<sup>™</sup>barom@kuzstu.ru

Abstract. Relevance. The research is aimed at reducing the impact of deficiencies (dusting) when involving in circulation fly ash, which prevents the wider use of valuable secondary raw materials in the production of demanded products. The direction of work corresponds to the Comprehensive Waste Disposal Plan for coal-fired power plants and boiler houses, approved by the Decree of the Government of the Russian Federation dated 06/15/2022 No. 1557-R. Aim. Development of an optimal technology for the production of granules from fly ash of Kemerovo Urban District Power Plant using two types of substances of a similar nature as a binder, depending on the concentration of the binder in an aqueous solution and the delay time of strength gain and abrasion index. **Object.** A granulate or pellet made of fly ash based on a binder of experimental aluminosilicate glue and liquid sodium glass "Diola-53". *Methods.* Strength tests were carried out on a hydraulic press according to SS 8929-2020 and the abrasion index of a large filler in a shelf drum was determined out according to SS 9758-2012. Two methods of granulation of fly ash were used: 1) two-stage - preparation (cooking) of aluminosilicate glue from fly ash and granulation; 2) one-stage – granulation using market liquid glass. Liquid aluminosilicate glue was produced experimentally in a container using a flask heater and a mixing device. **Results and conclusions.** The authors have established the differences in the delay time of strength gain and the abrasion index of granules obtained by two methods based on fly ash from Kemerovo Urban District Power Plant using aluminosilicate glue and liquid sodium glass "Diola-53" as a binder. They found the dependences of the delay time of strength gain and the abrasion index of granules on the concentration (fraction) of an aqueous solution of the binder. The specific costs for the production of granules for each binder and its proportion in an aqueous solution are determined. Granulate from fly ash based on a binder: experimental aluminosilicate glue and liquid sodium glass "Diola-53", can be transported without dusting by any type of transport and serve as a potential raw material for cement production and a component in concrete production.

**Keywords:** fly ash, granulation, liquid glass, aluminosilicate glue, strength, abrasion

**Acknowledgements:** The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of Project no. 075-03-2024-082/2 dated February 15, 2024 (FZES-2024-0001).

**For citation:** Goryacheva N.I., Poltavets A.V., Bogomolov A.R., Temnikova E.Yu. Approaches to the method of granulation of fly ash from thermal power plants. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 210–218. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4557

### Введение

Летучую золу уноса и ее гранулят применяют в различных сферах человеческой деятельности: а) в сельском хозяйстве используют в качестве мелиоранта для нейтрализации кислых почв и повышения их плодородия [1-3]; б) в автодорожном строительстве применяют в качестве минерального порошка, золового песка или щебня в составе асфальтобетонной смеси [4, 5] и для стабилизации глинистого слоя дорожного полотна [6]; в) при изготовлении бетонных смесей и строительных растворов для замещения части цемента и природного щебня [7–12], а также для полной или частичной замены крупного и мелкого заполнителя [13-16]. Несмотря на широкий спектр ее применения, переработке подвергается не более 8-10 % с предельным накоплением в золошлакоотвалах.

В рамках реализации Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 г. распоряжением Правительства РФ от 15.06.2022 г. № 1557-р утвержден Комплексный план утилизации отходов угольных электростанций и котельных, где установлен целевой показатель доли утилизируемых золошлаков тепловых электростанций и котельных от годового объёма образования 15 % к 2024 г. и 50 % к 2035 г. Проблемы повышения доли перерабатываемой золы уноса связаны также с ее высокой дисперсностью. К примеру, для пяти энергетических станций Кузбасса улавливаемая сухим и мокрым способом зола уноса имеет гранулометрический состав 0-100 мкм около 90 мас. %, из которого модальный размер 25 мкм составляет 52-75 %, а максимальный размер - 250 мкм [17]. Она образуется в результате сжигания твердого пылевидного угольного топлива в камерных топках на ТЭС Кузбасса, где при содержании в минеральной части исходного топлива кальция, магния, кремния, железа и алюминия под воздействием высоких температур при горении угля образуются оксиды кремния (38-52 мас. %), алюминия (26-30 мас. %), железа (6-10 мас. %), кальция (5-7 мас. %) и магния (1,5-3,5 мас. %) – минералы, способные к гидратации. В таких золах при затворении водой оксиды кальция и магния способны к самостоятельному твердению. Можно отметить, что содержание оксида кремния в минеральной части углей Д, используемых в качестве топлива на ТЭС, значительно по сравнению с зольным остатком в бурых углях. Этот факт потенциально говорит о целесообразности использования золы уноса для получения как жидкого связующего клея, так и гранулята.

Количественные характеристики по химическому составу свидетельствуют о возможности внедрения практик вовлечения золы уноса в хозяйственный оборот в качестве пуццолана (гидравлическая активность) для производства цемента, сухих строительных смесей, в строительстве дорожных одежд.

Сезонные тренды оказывают существенное влияние на объем грузоперевозок в сегменте строительства. В начале строительного сезона образуется дефицит хопперов-цементовозов и автоцементовозов, способных транспортировать золу в исходном состоянии. Данный фактор накладывает существенные ограничения на объем использования золы уноса в строительной сфере. То есть основным недостатком золы уноса является ее пыление при погрузке в транспортные средства, при транспортировке и закачивании в силосы на предприятиях, использующих в качестве добавки искусственную сырьевую базу.

В связи с этим исследования направлены на снижение влияния недостатков в процессе вовлечения летучей золы уноса в хозяйственный оборот, препятствующих более широкому использованию ценного вторичного сырья, переводя ее в вид прочного гранулята для производства востребованных продуктов. Наиболее целесообразный способ по расширению сфер использования золы уноса – это ее гранулирование в прочный окатыш для исключения обильного пыления при погрузочноразгрузочных и транспортных операциях, характерного для мелкодисперсных материалов.

Известно об успешных результатах гранулирования золы уноса бурого и каменного угля с добавлением в качестве связующего фосфогипса, состоящего в основном из гидрата сульфата кальция, портландцемента (гидравлического вяжущего вещества с преобладанием силиката кальция) и гидратированной извести (извести, которая схватывается при гидратации) [18–21]. Однако данный гранулят превращается в прочный или средней прочности гравий, камень, керамзит при пределе прочности на сжатие от 50 до 100 МПа, который можно использовать только в качестве заполнителя в производстве бетона.

Таким образом, необходимо определить тип и оптимальную концентрацию связующего и способы производства гранулята из золы уноса рациональной прочности на сжатие и истирание. Такой гранулят может использоваться в качестве добавки к природным компонентам (клинкеру) при производстве цемента сухим способом. При этом гранулят можно применять и в виде гранул, и в виде порошка, получаемого из гранулята разрушением или измельчением при воздействии цепных или других конструкций измельчителя.

Тогда задачей исследования является разработка оптимальной технологии производства гранулированной золы уноса с достаточной прочностью на сжатие и истирание на основе двух способов гранулирования: одностадийного (жидкое стекло + зола уноса) и двухстадийного (варка алюмосиликатного клея и процесс гранулирования – клей + зола уноса). Связующие при этом имели одинаковую природу происхождения по химическому составу с золой уноса для формирования гранул: 1) жидкое натриевое стекло «Диола-53» и 2) экспериментальный алюмосиликатный клей.

### Материалы и методы

В процессе получения окатышей использовалось два связующих, близких по значению силикатного модуля, т. е. по химическому составу. Различие заключалось в том, что алюмосиликатный клей содержал кроме оксида кремния и натрия оксиды кальция, натрия, калия и др. При гранулировании применяли водные растворы из связующих с различным соотношением связующее (клей):вода в количестве не менее шести.

В одностадийном способе гранулирования использовали рыночное жидкое натриевое стекло «Диола-53» – это водный щелочной раствор силикатов натрия Na<sub>2</sub>O(SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, силикатный модуль 2,6–3,0, плотность 1,36–1,5 г/см<sup>3</sup>. Это связующее выбрано из многих других в связи с достаточной информацией о продукции. Характеристикой химического состава жидкого стекла является силикатный модуль.

Другие производители натриевого жидкого стекла на рынке, например, натриевое жидкое стекло «Эксперт», жидкое стекло Ижорского завода, жидкое стекло ФОНОЛ 2 (Казахстан), жидкое стекло натриевое COVER COLER и др. не предоставляют в открытом доступе информацию о силикатном модуле и плотности.

В двухстадийном способе предварительно производили алюмосиликатный клей из золы уноса для его последующего применения в качестве клеящего или связующего вещества для получения гранулята, однородного по химическому составу с золой уноса.

Данные технологии будут способствовать получению окатышей для перевозки без пыления в транспортных вагонных средствах открытого типа и использованию в качестве добавки при производстве цемента. Причем это добавки в качестве присадки могут вводиться во вращающуюся печь и измельчаться до состояния тонкодисперсного размера цемента.

Для приготовления экспериментального алюмосиликатного клея (связующего для получения гранулята из золы уноса) в качестве сырья была использована немагнитная фракция золы уноса с размерами частиц 0–50 мкм, вода, 43 % раствор гидроксида натрия (NaOH). Нагрев смеси осуществлялся до 80–90 °С с ее перемешиванием в течение 50–60 мин и поддержанием температуры не выше 90 °С. На 1000 г смеси состав сырья следующий:

- 40 %, или 400 г, золы;
- 24 %, или 240 г, 43 % раствора гидроксида натрия;
- 36 %, или 360 г, воды.

С учётом испарения в процессе варки выход готового продукта составляет 890 г. Данная авторская технология и оптимальное соотношение компонентов представлены в [22, 23]. При этом силикатный модуль произведенного алюмосиликатного клея по предлагаемой авторами технологии составлял 2,6–3,6.

Технология производства гранулята из золы уноса в лабораторных условиях заключалась в нанесении методом распыления через форсунку капель связующего на поверхность сыпучей золы, находящейся в тарном круглом контейнере, совершающем планетарное эксцентричное вращение. При взаимодействии капель связующего и золы уноса в движении образовывались окатыши. В зависимости от размера капель создавались гранулы соответствующего размера. Размер гранулята в лабораторных условиях составлял от 6 до 20 мм. Гранулы образуются по форме, близкой к сферической. Фотография гранулята из золы уноса Кемеровской ГРЭС представлена на рис. 1.



**Puc. 1.** Гранулы из сухой золы уноса Кемеровской ГРЭС **Fig. 1.** Granules from dry fly ash of the Kemerovo Urban District Power Plant

Одна из задач исследования при формировании гранул состояла в оценке влияния концентрации связующего в водном растворе на прочность окатышей и время набора прочности. Были проведены исследования составов связующего в соотношении клей/вода: 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 70/30, 50/50. Набор прочности контролировался по графику – суткам. Были приняты интервалы в сутках: 1, 2, 3, 5, 7, 14, 20, 30. Процесс задержки набора прочности проводился в помещении при температуре 22 °C. Из полученного гранулята ежедневно проводился отбор образцов для определения прочности на разрушение.

Образцы подвергались испытанию на прочность на гидравлическом прессе в соответствии с ГОСТ 8929-2020. Исследование образцов гранулята на истирание проводилось во вращающемся барабане с продольными перегородками в соответствии с ГОСТ 9758-2012. Отбор проб для испытаний на прочность на сжатие и показатель на истирание произведенных гранул размером от 6 до 20 мм, близкой к сферической форме, производили методом выборки. Окатыши (гранулы) укладывали насыпью при небольшом встряхивании для дополнительного уплотнения в пресс форму диаметром 75 мм. Высота слоя составляла не менее трех калибров, а по диаметру – не менее 10 калибров. Гидравлическим прессом производили медленное повышение давления по манометру. При резком сбрасывании максимального давления электронным датчиком фиксировался момент сброса. Таким образом определяли прочность при сжатии. Процедуру повторяли три раза. Среднее значение принимали как усредненное для отображения на графиках. Доверительный интервал при трехкратном измерении каждого события (время набора прочности и состава связующего) по прочности на сжатие и показателя истираемости не превышал ±5-8 %. Большая величина погрешности относилась к начальным временам набора прочности и показателя истираемости на уровне 3-5 дней.

В работе применяли условную градацию по прочности на сжатие, используя данные ГОСТ 9478-84 и 9479-2011. Полученный в данной работе гранулят имеет пористую, хотя незначительно, структуру, и для сравнения можно использовать вулканические туфы, также с пористыми структурами, у которых предельная прочность на сжатие составляет не менее 5 МПа. Этот материал используют для приготовления туфобетона, обладающего еще и хорошими теплоизоляционными свойствами. Тогда, если прочность на сжатие полученного гранулята более 50 кгс/см<sup>2</sup> (5 МПа), его можно использовать для производства бетона в качестве заполнителя, в другом случае, т. е. менее 50 кгс/см<sup>2</sup>, предлагаем гранулят вносить в присадку при производстве цемента непосредственно во вращающуюся печь, где он будет измельчен цепными устройствами.

#### Результаты исследования и обсуждение

Испытания на прочность и истирание проводятся с целью определения возможности транспортировки гранулята (без его пыления) и дальнейшего надежного измельчения гранул, вносимых во вращающую печь с внутренними измельчающими цепными устройствами при производстве цемента в качестве присадки.

На рис. 2 представлены результаты проведения экспериментального исследования на прочность (рис. 2, *a*) и на истирание (рис. 2, *b*) в зависимости от продолжительности выдержки по дням для различных составов: алюмосиликатный клей/вода.

Для всех образцов полученного гранулята на основе связующего алюмосиликатного клея характерен максимальный набор прочности к 20 суткам, значение которого при концентрации клея 95 % в смеси с водой составило 25 кгс/см<sup>2</sup> (~2,5 МПа). Далее набор прочности протекает более низкими темпами.

Для соотношения клей/вода, равного 95/5, на 14 сутки прочность гранулята составляла 11 кгс/см<sup>2</sup> (~1,1 МПа). Дальнейшие 6 суток (с 14 до 20 сут.) набор прочности был интенсивнее, чем в последующие 10 суток (с 20 до 30 сут.) выдержки для всех соотношений клей/вода.

Стойкость к истиранию образцов также зависит от доли алюмосиликатного клея в водном растворе в составе гранул и от времени выдержки при хранении в лабораторных условиях. Образцы при содержании клей/вода 90/10, 85/15, 80/20 по прошествии 7 суток способны сопротивляться истиранию на 70 %, и в дальнейшем стойкость не изменяется, поэтому осуществлять выдержку гранул более 7 суток для перечисленных выше соотношений клей/вода нецелесообразно. Образец гранул из алюмосиликатного клея/воды 70/30 набирает устойчивость к истиранию на 14 день при значении 65 %, а образцу с соотношением 50/50 потребуется более 30 дней для устойчивости к истиранию примерно на уровне 55 %.



**Рис. 2.** Зависимость показателей прочности (a) и истирания (b) гранул от доли алюмосиликатного клея в смеси и количества дней выдержки

**Fig. 2.** Dependence of the strength (a) and abrasion (b) indicators of granules on the proportion of aluminosilicate glue in the mixture and the number of days of exposure

На рис. 3 представлены опытные данные показателей прочности (рис. 3, *a*) и истирания (рис. 3, *b*) полученного гранулята из золы уноса на основе жидкого натриевого стекла «Диола-53».

Необходимо отметить, что при использовании связующее/вода в соотношении 95/5 набор прочности 25 кгс/см<sup>2</sup> с применением рыночного жидкого стекла наступает на третий день, а при введении алюмосиликатного клея аналогичного состава набор такой прочности достигается только на 20 день. Этот результат свидетельствует о том, что жидкое стекло «Диола-53» эффективнее по набору прочности до 25 кгс/см<sup>2</sup> почти в 7 раз, если рассматривать по времени набора прочности.

Кроме того, на 20 день при использовании «Диола-53» прочность гранулята 22 кгс/см<sup>2</sup> достигается при использовании связующее/вода в соотношении 70/30. Это говорит о количественной экономичности применения связующего жидкого натриевого стекла по сравнению с алюмосиликатным клеем. При максимальной концентрации жидкого стекла 95/5 на 20 день достигается прочность 54 кгс/см<sup>2</sup>.







Наибольшая стойкость к истиранию полученных образцов состава 95/5 и 90/10 гранулята на основе жидкого стекла достигается после двух суток, а для состава 85/15 и 80/20 на третьи сутки с показателем 92–95 %. Образцы состава 70/30 и 50/50 достигают стойкости к истиранию с показателем 87–90 % к седьмым суткам.

Важными характеристиками для потребителя гранулята из золы уноса являются: достаточная прочность, не обязательно высокая, но приемлемая для использования в технологическом процессе при его измельчении, и показатель на истирание, в большей степени имеющий отражение при транспортировке и пересыпах. Для производства бетона и железобетонных конструкций непременно требуется высокая прочность гранул и показатель на истирание, соответственно, для производства бетона можно применять гранулы, полученные на основе жидкого стекла, так как прочность на сжатие таких гранул составляет более 5 МПа. А вот при производстве цемента добавка в виде гранулята не требует высокой прочности, так как окатыши во вращающейся барабанной печи подвергаются измельчению, что соответствует набору прочности гранул на алюмосиликатном клее со значением не более 2.5 МПа.

Важной характеристикой с экономической точки зрения является количество золы уноса, которое может быть воспринято одним граммом связующего. На рис. 4 представлены зависимости удельного массового расхода золы уноса, или ее относительная доля, поглощенная 1 г жидкого стекла или алюмосиликатного клея, для различных соотношений водного раствора.

Видно, что расход золы уноса на 1 г связующего вещества (удельное поглощение) при использовании жидкого стекла практически не изменяется (3,03–2,88) при уменьшении его концентрации в водном растворе от 95 до 50 %. При этом прочность гранул при трехдневном наборе прочности снижается в зависимости от указанной концентрации связующего с 25 до 8 кгс/см<sup>2</sup>, а стойкость на истирание снижается с 95 до 80 %.

Результаты экспериментальных данных по удельному поглощению (расходу) золы уноса в условиях применения алюмосиликатного клея значительно отличаются от удельного поглощения при использовании жидкого стекла. Наблюдается антибатная зависимость, с уменьшением концентрации связующего его поглощающая способность заметно увеличивается с 0,33 до 2,77. При концентрации 50 % связующего в водном растворе данные для двух способов практически совпадают.



**Рис. 4.** Зависимость относительной доли золы уноса, поглощенной 1 граммом связующего вещества в гранулах, от доли связующего



Необходимо отметить, что с увеличением поглощающей способности алюмосиликатного клея при уменьшении его концентрации в связующем происходит увеличение времени набора прочности и стойкости к истиранию.

Представленные в таблице переменные затраты на производство гранул с применением алюмосиликатного клея и жидкого натриевого стекла «Диола 53», приведенные к 1 кг золы уноса, сопоставимы при процентном соотношении 50/50 связующего вещества и воды и составляют 16 р./кг.

При увеличении доли связующего переменные затраты для алюмосиликатного клея растут до 138 р./кг за счет роста массы золы уноса и требуемого гидроксида натрия (NaOH) для приготовления алюмосиликатного клея.

#### Заключение

Установлены различия по времени задержки набора прочности и показателя истираемости гранул, полученных на основе золы уноса Кемеровской ГРЭС, при использовании в качестве связующего вещества алюмосиликатного клея и жидкого натриевого стекла «Диола-53».

Таблица.Переменные затраты на 1 кг золы уноса при производстве гранулTable.Variable costs per 1 kg of fly ash in the production of pellets

	1 91						
Связующий материал	Стоимость связующего, p./кг Binder cost, rub/kg	Доля связующего/Binder proportion, %					
Binding material		95/5	90/10	85/15	80/20	70/30	50/50
Алюмосиликатный клей/Aluminosilicate glue	110	138	56	48	24	22	16
Диола 53/Diola 53	47	15	17	16	15	17	16
Были найдены зависимости времени задержки набора прочности и показателя истираемости гранул от концентрации (доли) водного раствора связующего вещества.

Определены удельные затраты на производство гранул для каждого связующего вещества и его доли в водном растворе.

Гранулированная зола уноса с использованием в качестве связующего экспериментального алюмо-

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Шишелова Т.И., Самусева М.Н. Применение золы-уноса ТЭЦ ОАО «Иркутскэнерго» для химической мелиорации кислых почв // Успехи современного естествознания. 2004. № 12. С. 85–86.
- 2. Талашов Д.Н. Оценка возможности использования золы уноса в качестве химического мелиоранта на кислых дерновоподзолистых почвах Северо-Западного региона // Инновации в науке и образовании-2010: Труды VIII Международн. научн. конф., посвященной 80-летию образования университета. – Калининград, 19–21 октября 2010. – Калининград: Калинингра. гос. технич. ун-т, 2010. – Ч. 1. – С. 171–172.
- 3. Айтчанова К.М., Сарсенова А.А. Эффективность применения мелиоративных препаратов, золы уноса и технического углерода на обыкновенном чернозёме лесостепной зоны Западной Сибири // Омский научный вестник. – 2015. – № 1 (138). – С. 134–135.
- Хохлов А.И., Факова Е.Ф., Чудинов С.А. Технология утилизации золы уноса ГРЭС в дорожном строительстве // Фундаментальные и прикладные исследования молодых учёных: Сборник материалов III Международн. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных. – Омск, 7–8 февраля 2019. – Омск: Сибирск. гос. автомобильнодорожный ун-т, 2019. – С. 241–244.
- 5. Маданбеков Н.Ж., Осмонова Б.Ж. Повышение эффективности использования дорожного асфальтобетона путем применения золы-уноса в качестве минерального порошка // Инновационная наука. 2015. № 12-2. С. 121–126.
- Application of coal fly ash in pavement subgrade stabilization: a review / Z. Zimar, D. Robert, A. Zhou, F. Giustozzi, S. Setunge, J. Kodikara // Journal of Environmental management. – 2022. – Vol. 312. – P. 114926.
- Sathiparana N., J Jaasimb.H.M., Banujan B. Sustainable production of cement masonry blocks with the combined use of fly ash and quarry waste // Materialia. – 2022. – Vol. 26. – P. 101621.
- Utilization of fly ash in concrete: a state-of-the-art review / S. Varadharajan, S.V. Kirthanashri, N. Maurya, P. Bishetti, B.K. Shukla, G. Bharti // Proceedings of Indian Geotechnical and Geoenvironmental Engineering Conference (IGGEC). – Jalandhar, India, 2021. – Vol. 2. – P. 189–194.
- Recycling of used foundry sand and fly ash in concrete as a partial replacement for conventional ingredients / R. Sabale, U. Karande, A. Kolhe, A. Kulkarni, A. Tapase // Proceedings of Indian Geotechnical and Geoenvironmental Engineering Conference (IGGEC). – Jalandhar, India, 2021. – Vol. 2. – P. 169–181.
- Gopalakrishna B., Dinakar P. Mix design development of fly ash-GGBS based recycled aggregate geopolymer concrete // Journal of Building Engineering. – 2023. – Vol. 63. – P. 105551.
- 11. Biswal U.S., Dinakar P. A mix design procedure for fly ash and ground granulated blast furnace slag based treated recycled aggregate concrete // Cleaner Engineering and Technology. 2021. Vol. 5. P. 100314.
- Rathinam K., Kanagarajan V. Behaviour of fly ash and GGBS based monoblock prestressed geopolymer concrete composite sleepers // Materials Today: Proceedings. – 2022. – Vol. 65. – P. 3321–3327.
- 13. Фомина И.В., Капустин Ф.Л. Эффективный заполнитель для конструкционных бетонов на основе золы-унос // Научный журнал «Апробация». 2013. № 3 (6). С. 56–60.
- 14. Безобжиговый зольный гравий как крупный заполнитель бетонов / К.Ю. Усанова, Ю.Г. Барабанщиков, С.А. Костыря, Ю.П. Федоренко // Строительство уникальных зданий и сооружений. 2018. № 9 (72). С. 31–45.
- 15. Баженов Ю.М., Воронин В.В., Алимов Л.А. Высококачественные самоуплотняющиеся бетоны с использованием отходов сжигания угля // Вестник МГСУ. 2017. Т. 12. № 12 (111). С. 1385–1391.
- 16. Damodhara Reddy B., Mohan Babu M., Aruna Jyothy S. Strength and durability of concrete by partial replacement of cement by fly ash and fine aggregates by granite dust // Materials Today: Proceedings. 2023. Vol. 79. P. 1–6.
- 17. Borowski G., Ozga M. Comparison of the processing conditions and the properties of granules made from fly ash of lignite and coal // Waste Management. 2020. Vol. 104. P. 192–197.
- 18. Перспективы использования золы уноса тепловых электростанций Кузбасса / Е.Ю. Темникова, А.Р. Богомолов, Н.В. Тиунова, А.А. Лапин // Вестник КузГТУ. 2017. № 1 (118). С. 90–97.
- 19. Капустин Ф.Л., Фомина И.В. Получение легкого заполнителя на основе золы-уноса Рефтинской ГРЭС для конструкционных бетонов // Экология и промышленность России. 2014. № 8. С. 32–34.
- 20. Золотухина А.А., Лазарева Т.Л. Пористый заполнитель для легких бетонов с использованием золы-уноса ТЭС // Научнотехническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке. – 2011. – Т. 2. – С. 229–233.
- 21. Жугинисов М.Т., Сабыралы Д.С. Легкий заполнитель с применением техногенного сырья // Наука и инновационные технологии. 2016. № 1 (1). С. 119–123.
- 22. Temnikova E.Yu., Lapin A.A., Bogomolov A.R. The optimal composition of reagents for producing aluminosilicate glue based on fly ash of thermal power plants // EPJ Web of Conferences. – 2019. – Vol. 196. – Actual Problems of Thermal Physics and Physical Hydrodynamics: XV All-Russian School-Conference of Young Scientists with International Participation. – Novosibirsk, Russia, November 20–23, 2018. – P. 00014.1–00014.5.

силикатного клея и жидкого натриевого стекла «Диола-53», получаемая в результате её окомкования при внесении связующего, может без пыления транспортироваться любым видом транспорта и служить потенциальным сырьем для производства цемента (при использовании алюмосиликатного клея) и компонентом в производстве бетонов (при применении жидкого натриевого стекла). 23. Получение алюмосиликатного жидкого стекла из золы уноса ТЭС / А.Р. Богомолов, Е.Ю. Темникова, В.Д. Петраков, А.В. Тыра // В сборнике: 21 век: фундаментальная наука и технологии: Материалы XXX международной научно-практической конференции. – Бангалор, Карнатака, Индия, 2022. – С. 92–96.

### Информация об авторах

Наталья Игоревна Горячева, студент, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Россия, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28; goriachevaNI@yandex.ru

**Алексей Викторович Полтавец**, старший преподаватель кафедры теплоэнергетики, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Россия, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28; aleksey.poltavets@gmail.com

**Александр Романович Богомолов**, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой теплоэнергетики, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Россия, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28; barom@kuzstu.ru; https://orcid.org/0000-0002-4746-0106

**Темникова Елена Юрьевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры теплоэнергетики, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Россия, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28; teu.pmahp@kuzstu.ru; https://orcid.org/0000-0002-5890-6281

Поступила в редакцию: 31.01.2024 Поступила после рецензирования: 27.03.2024 Принята к публикации: 28.10.2024

### REFERENCES

- 1. Shishelova T.I., Samuseva M.N. The use of fly ash from the Thermal power Plant of JSC Irkutskenergo for chemical reclamation of acidic soils. *Successes of modern natural science*, 2004, no 12, pp. 85–86. (In Russ.)
- Talashov D.N. Evaluation of the possibility of using fly ash as a chemical meliorant on acidic sod-podzolic soils of the North-Western region. *Innovations in science and education 2010. Proceedings of the VIII International Scientific Conference dedicated to the 80th anniversary of the University.* Kaliningrad, October 19–21, 2010. P. 1. Kaliningrad, Kaliningrad State Technical University Publ., 2010. pp. 171–172. (In Russ.)
- 3. Ajtchanova K.M., Sarsenova A.A. The effectiveness of the use of reclamation preparations, fly ash and carbon black on ordinary chernozem of the forest-steppe zone of Western Siberia. *Omsk Scientific Bulletin*, 2015, no. 1 (138), pp. 134–135. (In Russ.)
- 4. Khokhlov A.I., Fakova E.F., Chudinov S.A. Technology of utilization of fly ash of GRES in road construction. *Fundamental and applied research of young scientists. Collection of materials of the III International Scientific and Practical Conference of students, postgraduates and young scientists.* Omsk, 7–8 February 2019. Omsk, Siberian State Automobile and Road Engineering University Publ., 2019. pp. 241–244. (In Russ.)
- 5. Madanbekov N.Zh., Osmonova B.Zh. Improving the efficiency of using road asphalt concrete by using fly ash as a mineral powder. *Innovative science*, 2015, no. 12-2, pp. 121–126. (In Russ.)
- 6. Zimar Z., Robert D., Zhou A., Giustozzi F., Setunge S., Kodikara J. Application of coal fly ash in pavement subgrade stabilization: a review. *Journal of Environmental management*, 2022, vol. 312, pp. 114926.
- 7. Sathiparana N., Jaasimb J.H.M., Banujan B. Sustainable production of cement masonry blocks with the combined use of fly ash and quarry waste. *Materialia*, 2022, vol. 26, pp. 101621.
- 8. Varadharajan S., Kirthanashri S.V., Maurya N., Bishetti P., Shukla B.K., Bharti G. Utilization of fly ash in concrete: a state-ofthe-art review. *Proceedings of Indian Geotechnical and Geoenvironmental Engineering Conference (IGGEC)*. Jalandhar, India, 2021. Vol. 2, pp. 189–194.
- 9. Sabale R., Karande U., Kolhe A., Kulkarni A., Tapase A. Recycling of used foundry sand and fly ash in concrete as a partial replacement for conventional ingredients. *Proceedings of Indian Geotechnical and Geoenvironmental Engineering Conference (IGGEC)*. Jalandhar, India, 2021. Vol. 2, pp. 169–181.
- 10. Gopalakrishna B., Dinakar P. Mix design development of fly ash-GGBS based recycled aggregate geopolymer concrete. *Journal of Building Engineering*, 2023, vol. 63, pp. 105551.
- 11. Biswal U.S., Dinakar P. A mix design procedure for fly ash and ground granulated blast furnace slag based treated recycled aggregate concrete. *Cleaner Engineering and Technology*, 2021, vol. 5, pp. 100314.
- 12. Rathinam K., Kanagarajan V. Behaviour of fly ash and GGBS based monoblock prestressed geopolymer concrete composite sleepers. *Materials Today: Proceedings*, 2022, vol. 65, pp. 3321–3327.
- 13. Fomina I.V., Kapustin F.L. Effective filler for structural concrete based on ash-entrainment. *Scientific journal "Approbation"*, 2013, no. 3 (6), pp. 56–60. (In Russ.)
- 14. Usanova K.Yu., Barabanshchikov Yu.G., Kostyrya S.A., Fedorenko Yu.P. Unfired ash gravel as a large aggregate of concrete. *Construction of unique buildings and structures*, 2018, no. 9 (72), pp. 31–45. (In Russ.)
- 15. Bazhenov Yu.M., Voronin V.V., Alimov L.A. High-quality self-compacting concretes with the use of coal burning waste. *Vestnik MGSU*, 2017, vol. 12, no. 12 (111), pp. 1385–1391. (In Russ.)
- 16. Damodhara Reddy B., Mohan Babu M., Aruna Jyothy S. Strength and durability of concrete by partial replacement of cement by fly ash and fine aggregates by granite dust. *Materials Today: Proceedings*, 2023, vol. 79, pp. 1–6.
- 17. Borowski G., Ozga M. Comparison of the processing conditions and the properties of granules made from fly ash of lignite and coal. *Waste Management*, 2020, vol. 104, pp. 192–197.

- 18. Temnikova E.Yu., Bogomolov A.R., Tiunova N.V., Lapin A.A. Prospects for the use of fly ash from Kuzbass thermal power plants. *Bulletin of KuzSTU*, 2017, no. 1 (118), pp. 90–97. (In Russ.)
- 19. Kapustin F.L., Fomina I.V. Derivation of lightweight aggregate on the base of fly ash from Reftinskaya GRES. Ecology and *Industry of Russia*, 2014, no. 8, pp. 32–34. (In Russ.)
- 20. Zolotuhina A.A., Lazareva T.L. Porous aggregate for light concrete using fly ash of thermal power plants. *Scientific, technical and economic cooperation of the APR countries in the XXI century*, 2011, vol. 2, pp. 229–233. (In Russ.)
- 21. Zhuginisov M.T., Sabyraly D.S. Light filler with the use of technogenic raw materials. *Science and innovative technologies*, 2016, no. 1 (1), pp. 119–123. (In Russ.)
- 22. Temnikova E.Yu., Lapin A.A., Bogomolov A.R. The optimal composition of reagents for producing aluminosilicate glue based on fly ash of thermal power plants. *EPJ Web of Conferences*, 2019, vol. 196. XV All-Russian School-Conference of Young Scientists with International Participation. Actual Problems of Thermal Physics and Physical Hydrodynamics, 2019, pp. 00014.1–00014.5.
- 23. Bogomolov A.R., Temnikova E.Yu., Petrakov V.D., Tyra A.V. Obtaining aluminosilicate liquid glass from fly ash of thermal power plants. *21st century: fundamental science and technology. Materials of the XXX international scientific and practical conference.* Bengaluru, Karnataka, India, 2022. pp. 92–96. (In Russ.)

### Information about the author

**Natalya I. Goryacheva**, Student, T.F. Gorbachev Kusbass State Technical University, 28, Vesennaya street, Kemerovo, 650000, Russian Federation; goriachevaNI@yandex.ru

**Alexey V. Poltavets**, Senior Lecturer, T.F. Gorbachev Kusbass State Technical University, 28, Vesennaya street, Kemerovo, 650000, Russian Federation; aleksey.poltavets@gmail.com

**Alexander R. Bogomolov**, Dr. Sc., Head of Department, T.F. Gorbachev Kusbass State Technical University, 28, Vesennaya street, Kemerovo, 650000, Russian Federation; barom@kuzstu.ru, https://orcid.org/0000-0002-4746-0106

**Elena Yu. Temnikova**, Cand. Sc., Associate Professor, T.F. Gorbachev Kusbass State Technical University, 28, Vesennaya street, Kemerovo, 650000, Russian Federation; teu.pmahp@kuzstu.ru, https://orcid.org/0000-0002-5890-6281

Received: 31.01.2024 Revised: 27.03.2024 Accepted: 28.10.2024 УДК 622.276.53 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4533 Шифр специальности ВАК: 05.04.07

### Математическая модель режима работы системы для одновременно-раздельной эксплуатации скважины

### К.Р. Уразаков<sup>™</sup>, А.С. Тотанов, Л.А. Муталова

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, г. Уфа

<sup>™</sup>urazakk@mail.ru

Аннотация. Актуальность. Тенденция развития технологий добычи нефти связана с множеством актуальных тематик. Одним из таких актуальных направлений является технология одновременно-раздельной эксплуатации скважины, в частности, включающей два электроцентробежных насоса и двусторонний погружной электродвигатель. Наличие двух пластов на забое скважины подразумевает подбор оптимальных компоновок, технологических параметров насосов, перекачивающих нефть. Рассматривая процесс добычи из двух независимых пластов в скважине согласно указанной технологии, было установлено, что имеется высокая потребность в подборе корректных параметров установок на этапе проектирования. При отсутствии корректного подбора технологических параметров установок на этапе проектирования дальнейшая эксплуатация скважины с двумя независимыми пластами может быть экономически нецелесообразной, а в некоторых случаях нереализуемой, что обусловлено рядом причин. Во-первых, при отсутствии обеспечения необходимой депрессии на каждый конкретный пласт возможен противоток жидкости, вследствие чего один из насосов не будет участвовать в процессе добычи. Во-вторых, при эксплуатации компоновки, производительность которой значительно превышает производительность (приток жидкости из пласта) скважины, возможен срыв подачи насоса и, как следствие, имеется риск потенциального отказа. В связи с этим крайне актуальной задачей на текущий момент является обеспечение корректного подбора технологических параметров установок электроцентробежных насосов, применяемых в процессе одновременно-раздельной эксплуатации скважин с двумя независимыми пластами. Цель. Разработка математической модели, позволяющей подобрать оптимальные технологические параметры компоновки, состоящей из двух электроцентробежных насосов и двустороннего погружного электродвигателя, применяемых при одновременно-раздельной эксплуатации скважин с двумя независимыми пластами. Методы. Методы численного моделирования для анализа режима работы электроцентробежных насосов в условиях добычи нефти из двух независимых пластов. Результаты и выводы. Получено, что разработанная математическая модель режима работы системы для одновременно-раздельной эксплуатации скважин позволяет оценить потенциал каждого индивидуального подобранного насоса при добыче нефти (в динамике по времени) путём анализа депрессии на каждый отдельный пласт, а также моделирования процесса с учетом потенциального обратного перетока жидкости и срыва подачи.

**Ключевые слова:** одновременно-раздельная добыча нефти, установка электроцентробежного насоса, одновременно-раздельная эксплуатация скважины, пласт, обводнённая нефть, добыча нефти из двух пластов

Для цитирования: Уразаков К.Р., Тотанов А.С., Муталова Л.А. Математическая модель режима работы системы для одновременно-раздельной эксплуатации скважины // Известия томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 219–227. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4533

UDC 622.276.53 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4533

## Mathematical model of the system performance mode for simultaneous separate well operation

### K.R. Urazakov<sup>™</sup>, A.S. Totanov, L.A. Mutalova

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation

<sup>™</sup>urazakk@mail.ru

Abstract. Relevance. The trend of oil production technology development is related to many relevant topics. One of such actual directions is the technology of simultaneous separate well operation, in particular, including two electric centrifugal pumps and double-sided submersible electric motor. The presence of two formations at the bottomhole implies the selection of the optimal layout, technological parameters of pumps pumping oil. Considering production from two independent formations in the well according to the mentioned technology, there is a high need in selection of correct parameters of installations at the design stage. In the absence of correct selection of technological parameters of units at the design stage, further operation of a well with two independent formations can be economically inexpedient, and in some cases unrealizable, which is due to a number of reasons. First, if the necessary underbalance is not provided for each particular formation, counterflow of fluid may occur and one of the pumps will not participate in the production process. Secondly, when operating an arrangement, which capacity significantly exceeds the capacity (fluid flow from the reservoir) of the well, there is a possibility of pumping failure and, as a consequence, there is a risk of potential failure. In this regard, an extremely urgent task at the moment is to ensure correct selection of technological parameters of electric centrifugal pump units used in simultaneous separate operation of wells with two independent formations. Aim. Development of a mathematical model that allows selecting the optimal technological parameters of the arrangement consisting of two electric centrifugal pumps and a double-sided submersible motor, used for simultaneous separate operation of wells with two independent formations. Methods. Numerical simulation methods for analyzing the operation mode of electric centrifugal pumps in conditions of oil production from two independent reservoirs. Results and conclusions. It was obtained that the developed mathematical model of the system operation mode for simultaneous separate operation of wells allows estimating the potential of each individual selected pump during oil production (in time dynamics) by analyzing the depression on each individual reservoir, as well as modeling the process taking into account the potential backflow of liquid and supply failure.

**Keywords:** simultaneous separate oil production, installation of electric centrifugal pump, simultaneous separate well operation, reservoir, watered oil, oil production from two reservoirs

**For citation:** Urazakov K.R., Totanov A.S., Mutalova L.A. Mathematical model of the system performance mode for simultaneous separate well operation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 219–227. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4533

### Введение

В настоящий момент развитие механизированной добычи требует поиска более совершенных технико-технологических методов для эксплуатации скважин с двумя пластами. Одновременнораздельная эксплуатация (ОРЭ) скважины подразумевает возможность перекачивания нефти из двух пластов, например, с помощью компоновки, включающей два электроцентробежных насоса, двусторонний погружной электродвигатель и вспомогательное оборудование. Подобное техническое решение получило широкое распространение на текущий момент времени. Указанное решение обладает рядом преимуществ - возможность создания независимой депрессии на каждый пласт, сокращение капитальных затрат на строительство скважин, обеспечение большего охвата при разработке месторождения и т. д. Известные технико-технологические решения для обеспечения ОРЭ обладают рядом недостатков, обусловленных сложностью технического оснащения скважины для обеспечения бесперебойной перекачки пластовой жидкости, а также сложностью подбора параметров насосов.

Известные методики расчета и математические модели, предназначенные для подбора параметров компоновки ОРЭ имеют строго определенную область применения и направлены на решение конкретных задач. К примеру, рассматривая компоновку ОРЭ, включающую установку электроцентробежного насоса (УЭЦН) и скважинного штангового насоса (УСШН), стоит отметить, что основное назначение указанной системы заключается в перекачке нефти с разной вязкостью (более вязкая жидкость перекачивается УСШН, менее вязкая жидкость – УЭЦН), что обусловлено различными пластовыми условиями в скважине. Известны математические модели, позволяющие смоделировать эксплуатацию такой схемы ОРЭ, оценить влияние теплового потока, выделяемого от каждого конкретного насоса, тем самым определить наличие снижения вязкости и гидравлических сопротивлений в насосно-компрессорных трубах (НКТ). Однако подобная математическая модель не учитывает параметры, характеризующие депрессию пласта, и предназначена для описания компоновки ОРЭ, включающей УЭЦН и УСШН, и, как следствие, ее применение не представляется возможным для предлагаемой компоновки ОРЭ. В связи с чем предложена математическая модель, позволяющая решить текущие задачи, связанные с определением оптимальной компоновки для обеспечения эффективной ОРЭ скважины [1]. На рис. 1 представлена типовая компоновка системы для ОРЭ [2].

Разработанное техническое решение работает следующим образом. При работе компоновки для совместно-раздельной эксплуатации двух нефтяных пластов нефть из нижнего пласта в подпакерном пространстве – 1 поступает через хвостовик – 3 к ЭЦН-1 – 4, затем поток жидкости поступает через выкидные отверстия – 6 в затрубное пространство, сообщенное с верхним пластом в надпакерном пространстве – 5.



- Рис. 1. Схема компоновки для совместно-раздельной эксплуатации двух нефтяных пластов: 1 – нижний пласт в подпакерном пространстве; 2 – нижний пакер; 3 – хвостовик; 4 – электроцентробежный насос-1 (ЭЦН-1); 5 – верхний пласт в надпакерном пространстве; 6 – выкидные отверстия; 7 – двусторонний погружной электродвигатель (ПЭД); 8 – приемные отверстия; 9 – электроцентробежный насос-2 (ЭЦН-2); 10 – насосно-компрессорные трубы (НКТ)
- Fig. 1. Layout scheme for joint-separate exploitation of two oil reservoirs: 1 – lower formation in the sub-packer space; 2 – lower packer; 3 – liner; 4 – electric submersible pump-1 (ESP-1); 5 – upper formation in the above-packer space; 6 – discharge holes; 7 – doublesided submersible electric motor (SEM); 8 – receiving holes; 9 – electric submersible pump-2 (ESP-2); 10 – tubing

Поток жидкости, нагнетаемый от ЭЦН-1 – 4 и поток жидкости от верхнего пласта в надпакерном пространстве – 5 смешиваются в затрубном пространстве и поступают на приемные отверстия – 8 к ЭЦН-2 – 9. ЭЦН-2 – 9 нагнетает поступающий объем жидкости с нижнего пласта в подпакерном пространстве – 1 и объем жидкости с верхнего пласта в надпакерном пространстве по насосно-компрессорным трубам – 10. Вращение рабочих

колес ЭЦН-1 – 4 и ЭЦН-2 – 9 обеспечивается за счет наличия в компоновке двустороннего погружного электродвигателя – 7. Указанная компоновка ОРЭ позволяет достичь независимую депрессию на каждый пласт.

К преимуществам указанного технического решения следует отнести возможность создавать необходимую депрессию на каждый пласт, используя частотное регулирование вращения ротора двигателя [3–6]. Для подбора элементов компоновки и обеспечения оптимального технологического процесса добычи нефти разработана математическая модель, описывающая процесс истечения жидкости из каждого отдельного пласта, а также всасывание и её перекачивание с помощью двух ЭЦН с учётом гидродинамических потерь и конструкции скважины [6–8].

Принятые допущения при разработке математической модели, описывающей гидродинамический процесс работы системы ОРЭ скважины [9, 10]:

- плотность, вязкость и сжимаемость жидкости постоянные;
- напорно-расходные характеристики секций
   ЭЦН описываются полиномом второй степени с постоянными коэффициентами;
- приток жидкости из пласта линейно возрастает при увеличении депрессии на пласт (разницы между пластовым давлением и давлением в скважине на глубине залегания пласта).

## Описание динамики давления на приеме и выкиде ЭЦН-1

Приток жидкости из пласта и подача секции насоса связаны уравнением (при этом в уравнении присутствует слагаемое, отвечающее за наличие потенциальной остаточной жидкости на приеме ЭЦН-1  $Q_{\text{ост.пр1}}$ , неоткаченной насосом, увеличение которой происходит в том случае, когда подача нижней секции насоса ниже, чем приток жидкости с пласта) [11–13]:

$$Q_{\Pi \pi.H} = Q_{\Im \Pi H1} + Q_{\text{oct.np1}} =$$
  
=  $\frac{dV_{\Im \Pi H1}}{dt} + \frac{dV_{\text{oct.np1}}}{dt} = K_{\Pi \pi.H} (p_{\Pi \pi.H} - p_{\Im \Im \Im 1}),$  (1)

 $\frac{dV_{3ин1}}{dt}$  – объем жидкости, в единицу времени откачиваемый ЭЦН-1;  $\frac{dV_{0cr.np1}}{dt}$  – объем жидкости, в единицу времени накапливающийся на приеме ЭЦН-1;  $Q_{3ин1}$  – подача ЭЦН-1, м<sup>3</sup>/с;  $Q_{0cr.np1}$  – приток неоткаченной жидкости на приеме ЭЦН-1 при  $Q_{3ин1} < Q_{пл.н}$ , м<sup>3</sup>/с;  $K_{пл.н}$  – коэффициент продуктивности нижнего пласта;  $p_{пл.н}$  – пластовое давление нижнего пласта, Па;  $p_{3a61}$  – забойное давление на уровне нижнего пласта, Па.

При этом забойное давление и давление на приеме ЭЦН-1 связаны уравнением [14]:

$$p_{\text{заб1}} = p_{\text{пр.эцн1}} + \rho_{\text{ж}} g(H_{\text{пл.н}} - H_{\text{эцн1}}),$$

где *H*<sub>пл.н</sub> – глубина залегания нижнего пласта, м.

Изменение забойного давления в системе нижний пласт–ЭЦН-1 можно выразить следующим образом [14]:

$$\frac{dp_{3a61}}{dt} = \frac{E}{V_0} \left( \frac{dV_{\text{OCT.RP1}}}{dt} \right),\tag{2}$$

где E – модуль упругости жидкости,  $\Pi a^{-1}$ ;

$$V_0 = \frac{\pi d_{_{3K}}^2}{4} (H_{_{3a6}} - H_{_{\Pi}}) + \frac{\pi d_{_{XB}}^2}{4} (H_{_{XB}} - H_{_{3uH1}})$$

– начальный объем жидкости в подпакерном пространстве, м<sup>3</sup>;  $d_{_{3K}}$  – внутренний диаметр эксплуатационной колонны (ЭК), м;  $d_{_{XB}}$  – внутренний диаметр хвостовика, м;  $H_{_{II}}$  – глубина установки пакера, м;  $H_{_{3a6}}$  – глубина забоя скважины, м;  $H_{_{XB}}$  – глубина установки хвостовика, м;  $H_{_{3uH1}}$  – глубина спуска ЭЦН-1, м.

Из уравнения (1) возможно также выразить изменение потенциальной остаточной жидкости, не откаченной ЭЦН-1 [15–17]:

$$\frac{dV_{\text{ост.пр1}}}{dt} = K_{\text{пл.н}}(p_{\text{пл.н}} - p_{3a61}) - Q_{3uu1}.$$
 (3)

Из уравнений (2) и (3) следует выражение для изменения давления на приеме ЭЦН-1:

$$\frac{dp_{3a61}}{dt} = \frac{E}{V_0} (K_{\Pi \pi.H} (p_{\Pi \pi.H} - p_{3a61}) - Q_{3UH1}).$$

Напор и расход ЭЦН-1 связаны следующим соотношением [15–18]:

$$H_{\rm H,3UH1} = (1-S)^2 \alpha'_0 + (1-S) \alpha'_1 Q_{\rm 3UH1} - \alpha'_2 Q_{\rm 3UH1}^2, (4)$$

где  $\alpha'_0$ ,  $\alpha'_1$ ,  $\alpha'_2$  – коэффициенты аппроксимирующего полинома; *S* – параметр погружного электродвигателя (ПЭД).

В общем случае зависимость между давлением на приеме насоса и расходом жидкости в процессе откачки жидкости связана соотношением [18, 19]:

$$p_{\text{пр.эцн1}} = p_{\text{пр.эцн2}} + \rho_{\#}g(H_{\text{эцн1}} - H_{\text{эцн2}}) - \rho_{\#}gH_{\text{н.эцн1}} =$$
  
=  $p_{\text{пр.эцн2}} + \rho_{\#}g(H_{\text{эцн1}} - H_{\text{эцн2}}) - \rho_{\#}g((1 - S)^{2}\alpha'_{0} +$   
 $+(1 - S)\alpha'_{1}Q_{\text{эцн1}} - \alpha'_{2}Q_{\text{эцн1}}^{2}),$  (5)

где  $\alpha'_0, \alpha'_1, \alpha'_2$  – коэффициенты аппроксимирующего полинома; *S* – параметр погружного электродвигателя (ПЭД);  $H_{эцн2}$  – глубина спуска ЭЦН-2, м;  $p_{пр.эцн2}$  – давление на приеме ЭЦН-2, Па.

Однако расход жидкости в уравнениях (4), (5) выражен неявно, в связи с этим необходимо преобразовать уравнение (5) на основе решения квадратного уравнения, представленного в виде  $ax^2 + bx + c = 0$ , очевидно, что в уравнении (5) имеются следующие зависимости:

$$a = 
ho_{\scriptscriptstyle{\mathcal{H}}} g \alpha'_2$$

$$b = -\rho_{\mathfrak{K}}g(1-S)\alpha'_{1}$$

$$c = p_{\mathsf{п}\mathsf{p}.\mathsf{y}\mathsf{u}\mathsf{H}^{2}} - p_{\mathsf{n}\mathsf{p}.\mathsf{y}\mathsf{u}\mathsf{H}^{1}} +$$

$$+\rho_{\mathfrak{K}}g(H_{\mathfrak{y}\mathsf{u}\mathsf{H}^{1}} - H_{\mathfrak{y}\mathsf{u}\mathsf{H}^{2}}) - \rho_{\mathfrak{K}}g((1-S)^{2}\alpha'_{0})$$

С учетом принятых коэффициентов квадратного уравнения (6) решение уравнения (5) запишется в виде:  $Q_{201H1} =$ 

$$= \frac{\rho_{\#}g(1-S)\alpha_{1}' + \left[ -4\rho_{\#}g\alpha_{2}'(p_{\Pi p,\Im \mu H^{2}} - p_{\Pi p,\Im \mu H^{1}} + \rho_{\#}g(H_{\Im \mu H^{1}} - H_{\Im \mu H^{2}}) - -\rho_{\#}g(1-S)^{2}\alpha_{0}' \right]}{2\rho_{\#}g\alpha_{2}'},$$

где  $\alpha'_0$ ,  $\alpha'_1$ ,  $\alpha'_2$  – коэффициенты аппроксимирующего полинома; S' – параметр погружного электродвигателя;  $p_{\text{вык.эцн1}}$  – давление на выкиде ЭЦН-1, Па.

## Описание динамики давления на приеме и выкиде ЭЦН-2

Аналогично запишется уравнение баланса расходов на уровне верхнего пласта с учетом раннее полученных выражений для определения расхода на приеме ЭЦН-1, то есть необходимо учесть приток с верхнего пласта и от ЭЦН-1, отток жидкости через ЭЦН-2 и аналогично остаточную жидкость, не откаченную ЭЦН-2 [11–13]:

$$Q_{\Pi \pi.B} + Q_{\Im \Pi H1} = Q_{\Im \Pi H2} + Q_{OCT.\Pi P2} = \frac{dV_{\Im \Pi H2}}{dt} + \frac{dV_{OCT.\Pi P2}}{dt} = K_{\Pi \pi.B}(p_{\Pi \pi.B} - p_{\Im A62}) + Q_{\Im \Pi H1}, \quad (6)$$

где  $\frac{dV_{3\text{ц}H^2}}{dt}$  – объем жидкости, в единицу времени откачиваемый ЭЦН-2;  $\frac{dV_{\text{ост.пр2}}}{dt}$  – объем жидкости, в единицу времени накапливающийся на приеме ЭЦН-2;  $Q_{3\text{ц}H^2}$  – подача ЭЦН-2, м<sup>3</sup>/с;  $Q_{\text{ост.пр2}}$  – приток неоткаченной жидкости на приеме ЭЦН-2 при  $Q_{3\text{ц}H^2} < Q_{\text{пл.в}}$ , м<sup>3</sup>/с;  $K_{\text{пл.в}}$  – коэффициент продуктивности верхнего пласта;  $p_{\text{пл.в}}$  – пластовое давление верхнего пласта, Па;  $p_{\text{пр.эцH2}}$  – давление на приеме ЭЦН-2, Па;  $p_{3a62} = p_{\text{пр.эцH2}} + \rho_{\#}g(H_{\text{пл.в}} - H_{3\text{ц}H2})$  – забойное давление на уровне верхнего пласта, Па;  $H_{\text{пл.в}}$  – глубина залегания верхнего пласта, м.

Изменение давления на приеме ЭЦН-2 связано с изменением гидростатического давления столба жидкости динамического уровня и описывается следующим образом [20, 21]:

$$dp_{3a62} = dp_{\pi} = dH_{\pi}\rho_{\pi}g, \qquad (7)$$

где  $p_{\rm d}$  – давление столба жидкости динамического уровня в затрубном пространстве на глубине верхнего пласта, Па

Из уравнения (6) и (7) можно также выразить приращение потенциальной остаточной жидкости, не откаченной ЭЦН-2, изменение объема которой приводит к повышению или понижению высоты столба жидкости динамического уровня:

$$\frac{dH_{A}}{dt} = \frac{1}{S_{3aTP}} \Big( K_{\Pi \Lambda . B} (p_{\Pi \Lambda . B} - p_{3a62}) - Q_{3uH2} + Q_{3uH1} \Big), \quad (8)$$

где  $S_{3\text{атр}} = \frac{\pi (d_{9\text{к}}^2 - D_{\text{нкт2}}^2)}{4}$  – площадь поперечного сечения затрубного пространства на уровне ЭЦН-2, м<sup>2</sup>;  $d_{9\text{к}}$  – внутренний диаметр эксплуатационной колонны, м;  $D_{\text{нкт}}$  – внешний диаметр НКТ, м;  $H_{\text{пл.в}}$  – глубина залегания верхнего пласта, м.

Отсюда следует выражение для определения давления на приеме ЭЦН-2 с учетом изменения динамического уровня, который в свою очередь зависит от суммарного оттока и притока жидкости (следствие уравнения (8)):

$$\begin{aligned} \frac{dp_{\rm пр.эцн2}}{dt} &= \frac{dp_{\rm d}}{dt} = \frac{dH_{\rm d}}{dt} \rho_{\rm w}g = \\ \rho_{\rm w}g \, \frac{1}{S_{\rm 3arp}} (K_{\rm пл.B}(p_{\rm пл.B} - p_{\rm 3a62}) - Q_{\rm 3uH2} + Q_{\rm 3uH1}), \end{aligned}$$

Аналогично раннее приведенному уравнению для оттока потока в ЭЦН-1 запишется уравнение оттока жидкости в ЭЦН-2 (с учетом граничного условия по давлению на устье):

$$Q_{\mathrm{3}\mathrm{U}\mathrm{H}2} = \frac{\rho_{\mathrm{m}}g(1-S)\alpha_{1}^{\prime\prime} + \sqrt{\frac{\left(\rho_{\mathrm{m}}g(1-S)\alpha_{1}^{\prime\prime}\right)^{2} - 4\rho_{\mathrm{m}}g\alpha_{2}^{\prime\prime}\left(p_{\mathrm{B}\mathrm{b}\mathrm{I}\mathrm{K}\mathrm{B}\mathrm{U}\mathrm{H}^{2}-p_{\mathrm{m}}g\alpha_{2}^{\prime\prime}\right)}{-p_{\mathrm{n}\mathrm{p}\mathrm{,}\mathrm{3}\mathrm{U}\mathrm{H}^{2}} - \rho_{\mathrm{m}}g(1-S)^{2}\alpha_{0}^{\prime\prime}}},$$

где  $\alpha_0'', \alpha_1'', \alpha_2'' -$ коэффициенты аппроксимирующего полинома; *S* – параметр двигателя;  $p_{\text{вык.эцн2}} = p_y + \rho_{\text{ж}}gH_{\text{эцн2}} + \Delta p$  – давление на выкиде ЭЦН-2, Па;  $p_y$  – устьевое давление в выкидном трубопроводе, Па;  $\Delta p = \lambda_{\text{нкт}} \frac{H_{\text{эцн2}}}{d_{\text{нкт}}} \frac{\rho_{\text{ж}}}{S_{\text{нкт}}^2} -$  потери по длине на участке от устьевой обвязки до глубины установки ЭЦН-2, Па;  $\lambda_{\text{нкт}}$  – коэффициент гидравлических сопротивлений в НКТ;  $d_{\text{нкт}}$  – внутренний диаметр НКТ, м;  $H_{\text{эцн2}}$  – глубина установки ЭЦН-2, М;  $S_{\text{нкт}}$  – площадь поперечного сечения НКТ, м<sup>2</sup>.

#### Результаты исследования и их обсуждение

В рамках исследования произведено численное моделирование скважин № 1, 2, 3, месторождения X, расположенных в Приволжском федеральном округе и оборудованных компоновкой ОРЭ, включая ЭЦН-1 и ЭЦН-2. Цель расчета – исследовать возможность применения ЭЦН-1 и ЭЦН-2 при текущих параметрах скважины, а также оценить достоверность разработанной математической модели.

В ходе моделирования в модели приняты следующие параметры:

- пластовое давление верхнего пласта *р*<sub>пл.в</sub>, МПа;
- пластовое давление нижнего пласта *р*<sub>пл.н</sub>, МПа;
- коэффициент продуктивности верхнего пласта К<sub>пл.в</sub>, м<sup>3</sup>/(сут·МПа);
- коэффициент продуктивности нижнего пласта *K*<sub>пл.н</sub>, м<sup>3</sup>/(сут·МПа);
- внешний диаметр НКТ-1 *D*<sub>нкт</sub>, мм;

- внутренний диаметр НКТ-1 *d*<sub>нкт</sub>, мм;
- внутренний диаметр эксплуатационной колонны *d*<sub>эк</sub>, мм;
- глубина установки насоса ЭЦН-2 *H*<sub>сп2</sub>, м;
- глубина установки насоса ЭЦН-1 *H*<sub>сп1</sub>, м;
- параметры ЭЦН-2: номинальная подача *Q*<sub>эцн2.ном</sub>, м<sup>3</sup>/сут, номинальный напор *H*<sub>эцн2.ном</sub>, м;
- параметры ЭЦН-1: номинальная подача *Q*<sub>эцн1.ном</sub>, м<sup>3</sup>/сут, номинальный напор *H*<sub>эцн1.ном</sub>, м;
- плотность жидкости  $\rho_{x}$ , кг/м<sup>3</sup>;
- модуль упругости жидкости *E*, МПа<sup>-1</sup>;
- вязкость жидкости  $\mu$ , мПа·с;
- давление на устье (в выкидной линии) скважины *p*<sub>y</sub>, МПа;
- глубина забоя Н<sub>заб</sub>, м.
   Значения параметров каждой моделируемой скважины и компоновки ОРЭ представлены в табл. 1.

<b>Таблица 1.</b> Параметры дл	ля моделирования ОРЭ
--------------------------------	----------------------

 Table 1.
 Simultaneous separate operation (SSO) modeling parameters

Параметры скважин	Скв	ажина/\	Nell
Well parameter	1	2	3
<i>р</i> <sub>пл.в</sub> , МПа/ <i>p</i> <sub>res.top</sub> , МРа	16,8	17,3	16,5
<i>р</i> <sub>пл.н</sub> , МПа/ <i>p</i> <sub>res.bot</sub> , МРа	18,3	18,1	17,3
<i>К</i> <sub>пл.в</sub> , м <sup>3</sup> /(сут·МПа)/ <i>K</i> <sub>res.top</sub> , m <sup>3</sup> /(day·MPa)	1,2	7	3,42
<i>К</i> <sub>пл.н</sub> , м <sup>3</sup> /(сут·МПа)/ <i>K</i> <sub>res.bot</sub> , m <sup>3</sup> /(day·MPa)	2,9	2,48	2,75
$D_{\rm HKT}$ , мм/ $D_{\rm tub}$ , mm	73	73	73
$d_{\rm HKT}$ , мм/ $d_{\rm tub}$ , mm	62	62	62
$d_{ m эк}$ , мм/ $d_{ m cas}$ , mm	150	131	128
H <sub>cn2</sub> , м/H <sub>depth2</sub> , m	2283	2245	1660
H <sub>сп1</sub> , м/H <sub>depth1</sub> , m	2375	2315	1790
<i>Q</i> <sub>эцн2.ном</sub> , м <sup>3</sup> /сут/ <i>Q</i> <sub>esp2.nom</sub> , m <sup>3</sup> /day	50	160	60
<i>Q</i> <sub>эцн1.ном</sub> , м <sup>3</sup> /сут/ <i>Q</i> <sub>esp1.nom</sub> , m <sup>3</sup> /day	45	125	45
<i>H</i> <sub>эцн2.ном</sub> , м/ <i>H</i> <sub>esp2.nom</sub> , m	2200	2100	2050
<i>Н</i> <sub>эцн1.ном</sub> , м/ <i>H</i> <sub>ezn1.nom</sub> , m	500	700	500
<i>ρ</i> <sub>ж</sub> , кг/м <sup>3</sup> / <i>ρ</i> <sub>liq</sub> , kg/m <sup>3</sup>	1100	1050	1132
<i>Е</i> , МПа-1/МРа-1	1350	1350	1350
μ, мПа·с/mPa·s	2,81	3,08	3,36
$p_{y}$ , M $\Pi a/p_{wellhead}$ , MPa	2,2	1,8	1,4
H <sub>заб</sub> , м/H <sub>bottomhole</sub> , m	2526	2350	2325



Рис. 2. Зависимость подачи ЭЦН-1 и ЭЦН-2 по времени для скважины № 1

Fig. 2. Time dependence of ESP-1 and ESP-2 flow rate for well No. 1

На рис. 2 представлена подача ЭЦН-1 и ЭЦН-2 в динамике, смоделированная для скважины № 1. Математическая модель скважины и компоновки ОРЭ учитывает процесс работы ЭЦН-1 и ЭЦН-2 после пуска. Развиваемая подача ЭЦН-1 в установившемся режиме работы составляет порядка 40,8 м<sup>3</sup>/сут, а ЭЦН-2 – около 50,3 м<sup>3</sup>/сут. Время вывода ЭЦН-1 и ЭЦН-2 на установившийся режим составляет около 21 часа.

На рис. 3 аналогично получены зависимости давлений на приеме ЭЦН-1 и ЭЦН-2 по времени.



**Рис. 3.** Зависимость давлений на приеме ЭЦН-1 и ЭЦН-2 по времени для скважины № 1

Fig. 3. Time dependence of pressures at the intake of sections of ESP-1 and ESP-2 for well No. 1

Исходя из полученных зависимостей видно, что давление на приеме ЭЦН-1 снижается с начального значения 16,5 до 2,5 МПа, а давление на приеме ЭЦН-2 снижается с начального значения 15 до 5,7 МПа. Соответственно режим стабилизации давлений на приеме ЭЦН-1 и ЭЦН-2 составляет 21 час. Развиваемая насосами депрессия на каждый конкретный пласт позволяет достичь оптимального баланса между притоком жидкости из пласта и оттоком жидкости в ЭЦН-1 и ЭЦН-2.

В табл. 2 представлены полученные результаты моделирования (для скважин 1–3), сопоставленные

с фактическими значениями на основе промысловых данных.

По результатам моделирования получены коррелируемые расчетные и фактические значения. Для скважины № 1 отклонение подачи для ЭЦН-1 от фактического значения составляет не более 2,9 %, что соответствует наименьшему значению погрешности в рамках моделирования. Для скважины № 2 также имеется отклонение фактического значения давления на приеме ЭЦН-1 от фактического и составляет 11,1 %, указанное значение погрешности является максимальным в рамках моделирования. Среднее значение погрешности составило 6,49 %, что сопоставимо с погрешностью приборов для измерения параметров (погрешность датчика давления и расходомера в системе телеметрии составляет около 5 %). Отклонение расчетных и фактических значений давления на приеме и развиваемых подач ЭЦН-1 и ЭЦН-2 связаны со следующими потенциальными причинами:

- технические: возможен некорректный замер датчиков давления и расходомеров, показания которых передаются на станцию управления, в связи с чем требуется проведение ревизии и уточнение фактических значений, при этом указанная причина может быть связана с износом датчиков, вызванным наличием механических примесей в жидкости, отложений и отсутствием поверки приборов ввиду экономически затратных операций по спуску и подъему компоновки;
- технологические: некорректно рассчитанные коэффициенты продуктивности нижнего и верхних пластов, что напрямую влияет на значение развиваемых подач ЭЦН-1 и ЭЦН-2 и, соответственно, на значение давлений на приеме насосов [22–25].

#### Выводы

 Разработана математическая модель системы для одновременно-раздельной эксплуатации скважины, оборудованной компоновкой, состоящей из двух ЭЦН, позволяющая спрогнозировать вывод установки в установившийся режим работы.

Таблица 2. Расчетные и фактические значения для различных компоновок ОРЭ

Table 2.	Calculated and actual values for different SSO layouts
----------	--

	Р	асчетные	значения	Ŧ	Фактические значения				Отклонение расчетных и фактических значений				
Core No		Calculate	ed values			Actual	values		Deviation b	oetween calcula	ited and actu	al values	
UKB., № Well no	$p_{\rm пр.эцн2}$	$p_{\rm пр.эцн1}$	$Q_{ m эц H2}$	$Q_{ m эц H1}$	$p_{\rm пр.эцн2}$	$p_{\rm пр.эцн1}$	$Q_{ m эц H2}$	$Q_{ m эц H1}$	$\Delta P_{\mathrm{пр.эцн2}}$	ΔРпр.эцн1	$\Delta Q_{ m 3uH2}$	$\Delta Q_{ m 34H1}$	
wen no.	$p_{ m in.esp2}$	$p_{\mathrm{in.esp1}}$	$Q_{esp2}$	$Q_{esp1}$	$p_{ m in.esp2}$	$p_{\mathrm{in.esp1}}$	$Q_{esp2}$	$Q_{esp1}$	$\Delta P_{\text{in.esp2}}$	$\Delta P_{in.esp1}$	$\Delta Q_{esp2}$	$\Delta Q_{esp1}$	
	МΠа	/MPa	м <sup>3</sup> /сут/	m³/day	МПа/МРа м <sup>3</sup> /0			′m³/day		%			
1	5,7	2,5	50,3	40,8	5,4	2,3	53	42	5,6	8,7	5,1	2,9	
2	4,1	2,0	135,1	35,4	3,8	1,8	140	38	5,2	11,1	3,5	6,8	
3	6,4	2,1	75,2	40,9	6,1	1,9	71	38	4,9	10,5	5,9	7,6	

- Установлено, что при корректном подборе параметров установки обеспечивается оптимальный баланс между притоком из пласта и оттоком жидкости в полость секций насоса, что позволяет исключить риски срыва подачи и противотока жидкости (турбинное вращение рабочих колес насоса).
- На основе полученных результатов моделирования скважин № 1, 2, 3, месторождения X, расположенных в Приволжском федеральном округе и оборудованных компоновкой ОРЭ, включая ЭЦН-1 и ЭЦН-2, технологический режим кото-

рых получен с учетом промысловых данных, подтверждена достоверность предложенной методики, при этом среднее значение погрешности составило 6,49 %. Основная причина погрешности в рамках моделирования заключается в определении точных значений ключевых параметров, таких как: коэффициенты продуктивности каждого отдельного пласта, предоставляемые на основе промысловых данных, а также значения показаний с датчиков давления на приеме и расходомеров ЭЦН-1 и ЭЦН-2.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Лукашов Г.Ю., Царьков И.В. Осложнения, возникающие при эксплуатации скважин, оборудованных УЭЦН на Даниловском нефтегазоконденсатном месторождении // Ашировские чтения. 2020. Т. 1. № 1 (12). С. 98–100.
- 2. Погружной бесштанговый электронасос для совместно-раздельной эксплуатации двух нефтяных пластов: пат. № 115420, Российская Федерация, U1; заявл. 08.12.2011; опубл. 27.04.2012, Бюл. № 12. 7 с.
- 3. Исследование характеристик струйного насоса численным моделированием / К.Р. Уразаков, И.А. Мухин, Р.И. Вахитова, Д.А. Сарычева, И.В. Волков // Нефтегазовое дело. 2015. Т. 13. № 14. С. 149–154.
- Kaesti E.Y., Helmy M.F., Yusrizal M.Z. Production optimization with ESP methods on high GOR wells // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2245. – P. 030006.
- 5. Гафурова Н.Н. Оптимизация работы УЭЦН для предотвращения образования осложнений // Шаг в будущее: теоретические и прикладные исследования современной науки: Материалы XIX молодёжной международной научнопрактической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. – СПб., 2020. – С. 32–35.
- Stewart M. Centrifugal pumps. Houston: Gulf Professional Publ., 2019. P. 61–309. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809895-0.00003-X
- Бахтияров Р.Х. Осложнения при эксплуатации скважин УЭЦН и методы повышения эффективности эксплуатации УЭЦН // Современные технологии в нефтегазовом деле – 2019: сборник трудов международной научно-технической конференции. в 2-х т. – Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2019. – С. 28–32.
- 8. Гаврилов В.С. Анализ эффективности работы УЭЦН на Самотлорском месторождении // Ашировские чтения. Самара: Самарский государственный технический университет, 2021. Т. 1. № 1. С. 222–226.
- 9. Клюева М.Н. Одновременно-раздельная эксплуатация: преимущества и недостатки // Проблемы науки. 2020. № 8 (56). URL: https://cyberleninka.ru/article/n/odnovremenno-razdelnaya-ekspluatatsiya-preimuschestva-i-nedostatki (дата обращения: 06.11.2023).
- 10. Цику Ю.К., Захаров И.В. Опыт и перспективы одновременно-раздельной эксплуатации многопластовых месторождений НГДУ «Комсомольскиефть» // Нефтяное хозяйство. 2012. № 8. С. 52–54.
- 11. Результаты и перспективы внедрения одновременно-раздельной эксплуатации пластов в одной скважине / А.И. Крякушин, Ю.В. Шляпников, А.А. Агафонов, В.И. Никишов // Территория нефтегаз. 2009. № 12. С. 50–53.
- 12. Takacs G. Three inventions shaping the future of ESP technology // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2019. Vol. 182. DOI: https://doi.org/10.1016/j.petrol
- 13. Мордвинов В.А. Определение давления у приема электроцентробежных насосов при откачке низкопенистой газированной нефти // Нефтяное хозяйство. 2014. № 6. С. 61–63.
- Щербаченя А.С. Анализ технологии одновременно раздельной эксплуатации скважин // Вестник науки и образования, 2019. – № 9-3 (63). URL: https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-tehnologii-odnovremenno-razdelnoy-ekspluatatsii-skvazhin (дата обращения: 06.11.2023).
- 15. Полозов М.Б., Колесова С.Б., Борхович С.Ю. Эффективность применения способа одновременно-раздельной эксплуатации при разработке турнейских, визейских и верейско-башкирских отложений // Экспозиция Нефть Газ. 2018. № 7 (67). URL: https://cyberleninka.ru/article/n/effektivnost-primeneniya-sposoba-odnovremenno-razdelnoy-ekspluatatsii-pri-razrabotke-turneyskih-vizeyskih-i-vereysko-bashkirskih (дата обращения: 06.11.2023).
- 16. Нургалиев А.А., Хабибуллин Л.Т. Анализ эффективности одновременно-раздельной эксплуатации скважин на месторождениях юго-востока Республики Татарстан // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2016. № 3. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-effektivnosti-odnovremenno-razdelnoy-ekspluatatsii-skvazhin-na-mestorozhdeniyah-yugo-vostoka-respubliki-tatarstan (дата обращения: 06.11.2023).
- 17. Pumping, electrical plant, control and instrumentation / M.J. Brandt, M.K. Johnson, A. Elphinston et al. // Twort's Water Supply. United States, Washington, 2017. P. 777–828. DOI: 10.1016/B978-0-08-100025-0.00019-3.
- Gamboa J., Prado M. Experimental study of two-phase performance of an electric-submersible pump stage // SPE Production & Operations. – United States, North America, 2012. – P. 1–27. DOI: http://dx.doi.org/10.2118/163048-PA
- 19. Agus Y., Pramudita N. New way of method to deal with ESP problem // SPE Annual Caspian Technical Conference and Exhibition. Astana, Kazakhstan, 2014. P. 1–27. DOI: http:// dx.doi.org/10.2118/172300-MS.
- 20. Joseph A.A., Adeoti A.O. Impact of fluid properties on Electric Submersible Pumps (ESP) performance and run life in a well // Journal of Applied Sciences and Environmental Management. 2021. V. 25. № 2. P. 140–143. DOI: 10.4314/jasem.v25i2.
- Bruijnen P.M. Nodal analysis by use of ESP intake and discharge pressure gauges // SPE Prod & Oper 31. United States, North America, 2016. – P. 76–84. DOI: https://doi.org/10.2118/178433-PA

- 22. Способ одновременно-раздельной эксплуатации нагнетательной скважины: пат. № 2766479, Российская Федерация С1; заявл. 17.06.2021; опубл. 15.03.2022, Бюл. № 8.
- 23. Достоинства и недостатки одновременно-раздельной эксплуатации нефтяных скважин / П.А. Суховерова, С.И. Шиян, А.А. Слепцов и др. // Research. Engineering. Extreme. 2021: материалы Международной научно-практической конференции. - Краснодар, 3 июня 2021. - Краснодар: ИД «Юг», 2021. - С. 269-274.
- 24. Костилевский В.А., Шайдаков В.В. Внедрение оборудования и технологий для добычи нефти при одновременнораздельной эксплуатации в осложнённых условиях // Достижения, проблемы и перспективы развития нефтегазовой отрасли: Сборник материалов VII Международной научно-практической конференции. - Альметьевск, 12 декабря 2022. – Альметьевск: Альметьевский государственный нефтяной институт, 2022. – С. 185–189.
- 25. Наговицын А.П., Натаров А.Л. Одновременно-раздельная эксплуатация (ОРД, ОРЗ) // Актуальные вопросы энергомашиностроения, нефтяной и газовой отрасли: Сборник статей III Всероссийской научно-технической конференции памяти профессора А.В. Алиеваю – Ижевск, 06–07 апреля 2023. – Ижевск: Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, 2023. - С. 116-120.

### Информация об авторах

Камил Рахматуллович Уразаков, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры машин и оборудования нефтегазовых промыслов, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1. urazakk@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-2202-396X

Александр Сергеевич Тотанов, аспирант, кафедра машин и оборудования нефтегазовых промыслов, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1. WOT\_BAX\_BAX@mail.ru

Лейла Альфритовна Муталова, магистрант, кафедра машин и оборудования нефтегазовых промыслов, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1. keqkfv@gmail.com

Поступила в редакцию: 14.01.2024 Поступила после рецензирования: 22.03.2024 Принята к публикации: 01.10.2024

### REFERENCES

- 1. Lukashov G.Yu., Tsarkov I.V. Complications arising during the operation of wells equipped with ESP at Danilovsky oil and gas condensate field. Ashirov Readings, 2020, vol. 1, no. 1 (12), pp. 98-100. (In Russ.)
- 2. Brilliant S.G., Narushev A.V., Kruglov E.A., Totanov A.S., Mareev V.O., Vasiliev I.A. Submersible rodless electric pump for *joint-separate exploitation of two oil reservoirs.* Patent RF, no.115420, 2012. (In Russ.) 3. Urazakov K.R., Mukhin I.A., Vakhitova R.I., Sarycheva D.A., Volkov I.V. Investigation of jet pump characteristics by numerical
- modeling. Oil and Gas Business, 2015, vol. 13, no. 14, pp. 149-154. (In Russ.)
- 4. Kaesti E.Y, Helmy M.F., Yusrizal M.Z. Production optimization with ESP methods on high GOR wells. AIP Conference Proceedings, 2020, vol. 2245, pp. 030006.
- 5. Gafurova N.N. Optimization of ESP operation to prevent the formation of complications]. Step into the Future: theoretical and applied research of modern science. Proceedings of the XIX youth international scientific-practical conference of students, graduate students and young scientists. St. Petersburg, 2020. pp. 32-35. (In Russ.)
- 6. Stewart M. Centrifugal pumps. Houston, Gulf Professional Publ., 2019. pp. 61-309. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809895-0.00003-X
- 7. Bakhtiyarov R.H. Complications in the operation of ESP wells and methods to improve the efficiency of ESP operation. Modern technologies in oil and gas business-2019. Proceedings of the international scientific and technical conference. Ufa, Ufa State Petroleum Technical University Publ., 2019. pp. 28-32. (In Russ.)
- 8. Gavrilov V.S. Analysis of ESP operation efficiency at Samotlor field. Ashirov Readings. Samara, Samara State Technical University, 2021. Vol. 1, no. 1, pp. 222-226. (In Russ.)
- 9. Klyueva M.N. Simultaneous separate operation: advantages and disadvantages. Problems of Science, 2020, no. 8 (56). (In Russ.) Available at: https://cyberleninka.ru/article/n/odnovremenno-razdelnaya-ekspluatatsiya-preimuschestva-i-nedostatki (accessed 6 November 2023).
- 10. Tsiku Y.K., Zakharov I.V. Experience and prospects of simultaneous separate exploitation of multilayer fields of NGDU "Komsomolskneft". Oil economy, 2012, no. 8, pp. 52–54. (In Russ.)
- 11. Kryakushin A.I., Shlyapnikov Yu.V., Agafonov A.A., Nikishov V.I. Results and prospects of implementation of simultaneous separate reservoir exploitation in one well. Territoria neftegaz, 2009, no. 12, pp. 50-53. (In Russ.)
- 12. Takacs G. Three inventions shaping the future of ESP technology. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019. vol. 182. DOI: https://doi.org/10.1016/j.petrol
- 13. Mordvinov V.A. Determination of pressure at the electric centrifugal pumps reception during pumping of low-foaming carbonated oil (in Russian). Oil economy, 2014, no. 6, pp. 61-63. (In Russ.)
- 14. Scherbachenya A.S. Analysis of the technology of simultaneous separate operation of wells. Bulletin of Science and Education, 2019. no. 9-3 (63). (In Russ.) Available at: https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-tehnologii-odnovremenno-razdelnoyekspluatatsii-skvazhin (accessed 6 November 2023).
- 15. Polozov M.B., Kolesova S.B., Borkhovich S.Yu. Efficiency of application of the method of simultaneous separate exploitation in the development of Turnean, Visean and Vereisko-Bashkir deposits. Exposition Neft Gaz, 2018. no. 7 (67). (In Russ.) Available

at: https://cyberleninka.ru/article/n/effektivnost-primeneniya-sposoba-odnovremenno-razdelnoy-ekspluatatsii-pri-razrabotke-turneyskih-vizeyskih-ivereysko-bashkirskih (accessed 6 November 2023).

- 16. Nurgaliev A.A., Habibullin L.T. Analysis of the efficiency of simultaneous separate well operation in the fields of the south-east of the Republic of Tatarstan. *Interexpo Geo-Siberia*, 2016. no. 3. (In Russ.) Available at: https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-effektivnosti-odnovremenno-razdelnoy-ekspluatatsii-skvazhin-na-mestorozhdeniyah-yugo-vostoka-respubliki-tatarstan (accessed 6 November 2023).
- 17. Brandt M.J., Johnson M.K., Elphinston A. Pumping, electrical plant, control and instrumentation. *Twort's Water Supply*. United States, Washington, 2017. pp. 777–828. DOI: 10.1016/B978-0-08-100025-0.00019-3.
- Gamboa J., Prado M. Experimental study of two-phase performance of an electric-submersible pump stage. SPE Production & Operations. United States, North America, 2012. pp. 1–27. DOI: http://dx.doi.org/10.2118/163048-PA
- 19. Agus Y., Pramudita N. New way of method to deal with ESP problem. *SPE Annual Caspian Technical Conference and Exhibition*. Astana, Kazakhstan, 2014. pp. 1–27. DOI: http://dx.doi.org/10.2118/172300-MS.
- 20. Joseph A.A., Adeoti A.O. Impact of fluid properties on Electric Submersible Pumps (ESP) performance and run life in a well. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 2021, vol. 25, no 2, pp. 140–143. DOI: 10.4314/jasem.v25i2.
- 21. Bruijnen P.M. Nodal analysis by use of ESP intake and discharge pressure gauges. SPE Prod & Oper 31. United States, North America, 2016. pp. 76–84. DOI: https://doi.org/10.2118/178433-PA
- 22. Nazimov H.A., Osnos V.B. Method of simultaneous separate operation of injection well. Patent RF, no. 2766479. (In Russ.)
- Sukhoverova P. A., Shiyan S. I., Sleptsov A. A. Advantages and disadvantages of simultaneous separate operation of oil wells. Engineering. Extreme. 2021. *Proceedings of the International Scientific and Practical Conference*. Krasnodar, June 3,2021. Krasnodar, Yug Publ. House, 2021. pp. 269–274. (In Russ.)
- 24. Kostilevsky V.A. Introduction of equipment and technologies for oil production at simultaneous separate operation in complicated conditions. *Achievements, problems and prospects of oil and gas industry development. Proc. of the VII International Scientific and Practical Conference.* Almetyevsk, December 12, 2022. Almetyevsk, Almetyevsk State Petroleum Institute Publ., 2022. pp. 185–189. (In Russ.)
- Nagovitsyn A.P., Natarov A.L. Actual issues of power engineering, oil and gas industry. Collection of articles of the III All-Russian scientific and technical conference in memory of Professor A.V. Aliev. Izhevsk, April 6–7, 2023. Izhevsk, Izhevsk M.T. Kalashnikov Izhevsk State Technical University Publ., 2023. pp. 116–120. (In Russ.)

### Information about authors

**Kamil R. Urazakov**, Dr. Sc., Professor, Ufa State Petroleum Technological University, 1, Kosmonavtov street, Ufa, 450062, Russian Federation. Urazakk@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-2202-396X

**Alexander S. Totanov**, Master's Student, Ufa State Petroleum Technological University, 1, Kosmonavtov street, Ufa, 450062, Russian Federation. WOT\_BAX\_BAX@mail.ru

**Leila A. Mutalova**, Master's Student, Ufa State Petroleum Technological University, 1, Kosmonavtov street, Ufa, 450062, Russian Federation. keqkfv@gmail.com

Received: 14.01.2024 Revised: 22.03.2024 Accepted: 01.10.2024 УДК 622.24 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4558 Шифр специальности ВАК: 2.21.03.01

# Оптимизация реологических характеристик растворов на основе ксантана для обработки промывочной жидкости

### А.И. Ламбин, Е.В. Аверкина 🖾

Иркутский национальный исследовательский технический университет, Россия, г. Иркутск

<sup>™</sup>averkina.l@yandex.ru

Аннотация. Актуальность. В пределах выделенных концентраций ксантана и солей показана оптимизация реологических показателей псевдопластичной жидкости, предназначенной для загущения бурового раствора. Для этого предложено из полной реологической кривой выделение участка разжижения жидкости, по которому определяется параметр нелинейности. Поставленный полный факторный эксперимент позволяет конкретизировать зависимость реологической нелинейности от концентрации ингредиентов. Постановка полного факторного эксперимента дает возможность качественно оценивать различные торговые марки биополимеров. На основе показателей нелинейности предложен показатель оптимизации выносной способности буровых растворов. Используемые параметры приведенной и характеристической вязкостей растворов могут стать качественной и количественной оценкой проектируемых составов буровых растворов. Множественность торговых марок ксантановых камедей предопределяет их качественное разнообразие. Выбор камеди для загущения буровых растворов не формализован. В статье предложен один из вариантов выбора. Цель. В рамках модели Оствальда де Вейля оценка реологических характеристик водных растворов ксантановой камеди торговой марки DUO-VIS в присутствии хлоридов Na и K при повышенной концентрации ксантана и солей, а также анализ влияния состояния дисперсной фазы раствора-загустителя на его реологические характеристики. Методы. Инструментальные методы определения параметров буровых растворов по ГОСТ 33213-2014, математическое моделирование с помощью полного факторного эксперимента. Результаты и выво*ды.* На примере раствора ксантана торговой марки DOU-VIS, используемого в качестве загустителя буровых растворов, показана S-образная форма профилей вязкости растворов ксантановых загустителей. Рассмотрен пример выделения участка кривой вязкости с уменьшающейся вязкостью и аппроксимации его степенной зависимостью. Показано с помощью полного факторного эксперимента влияние биополимера и хлорида калия (в рамках их выделенных концентраций) на параметры степенной зависимости, используемой в качестве аппроксимируемой кривой вязкости. Приведено распределение параметра оптимизации, представляющего собой отношение коэффициента консистенции к показателю нелинейности, в пределах изменения концентраций биополимера и KCl. Показан пример расчета объемной доли макромолекул биополимера в растворе, и представлено применение приведенной и характеристической вязкостей для оценки растворов в масштабе частиц суспензии.

**Ключевые слова:** биополимерные буровые растворы, ксантановая камедь, коэффициент консистенции, вязкостные свойства, степенной реологический закон

**Для цитирования:** Ламбин А.И., Аверкина Е.В. Оптимизация реологических характеристик растворов на основе ксантана для обработки промывочной жидкости // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 228–236. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4558

UDC 622.24 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4558

## Optimization of rheological characteristics of xanthan-based solutions for washing liquid treatment

### A.I. Lambin, E.V. Averkina<sup>⊠</sup>

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. Relevance. Within the limits of the isolated concentrations of xanthan and salts, optimization of rheological parameters of a pseudoplastic liquid intended for thickening drilling mud is shown. For this purpose, it is proposed to isolate from the complete rheological curve the separation of the liquid liquefaction section, according to which the nonlinearity parameters are determined. The complete factorial experiment allows us to specify the dependence of rheological nonlinearity on the concentration of ingredients. The formulation of the complete factorial experiment makes it possible to qualitatively evaluate other brands of biopolymers. Based on the non-linearity indicators, an indicator for optimizing the carrying capacity of drilling fluids is proposed. The use of the above and characteristic viscosity of the solutions can serve as qualitative and quantitative estimates of the projected compositions of drilling fluids. The multiplicity of brands of xanthan gums determines their qualitative diversity. The choice of gum for thickening drilling fluids is not formalized. The article offers one of the options. Aim. Using the Ostwald de Weil model to evaluate the rheological characteristics of aqueous solutions of DUO-VIS xanthan gum in the presence of Na and K chlorides at elevated concentrations of xanthan and salts, as well as to analyze the effect of the dispersed phase of the thickener solution on its rheological characteristics. *Methods*. Instrumental methods for determining the parameters of drilling fluids according to SS 33213-2014, mathematical modeling using a complete factorial experiment. *Results and conclusions.* Using the example of a DOU-VIS xanthan solution applied as a thickener for drilling fluids, the S-shape of the viscosity profiles of solutions of xanthan thickeners is shown. The paper considers the example of highlighting a section of the viscosity curve with decreasing viscosity and approximating it by a power dependence. The effect of biopolymer and potassium chloride (within the limits of their isolated concentrations) on the parameters of the power dependence used as an approximated viscosity curve is shown using a complete factorial experiment. The paper introduces the distribution of the optimization parameter, which is the ratio of the consistency coefficient to the nonlinearity indicator, within the range of changes in the concentrations of biopolymer and KCl. An example of calculating the volume fraction of biopolymer macromolecules in solution is shown and the application of the reduced and characteristic viscosities for estimating solutions at the scale of suspension particles is given.

Keywords: biopolymer drilling fluids, xanthan gum, consistency coefficient, viscosity properties, power rheological law

**For citation**: Lambin A.I., Averkina E.V. Optimization of rheological characteristics of xanthan-based solutions for washing liquid treatment. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 228–236. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4558

### Введение

Реализация большого количества функций бурового раствора осуществляется обработкой его основы путем введения различного рода химических соединений. Дисперсной фазой основы является вода, нефть и газ [1]. Обработка буровых растворов полимерами различного происхождения позволяет совершенствовать их рецептуры, тем самым обеспечивая технологичность промывки скважин, т. е. снижение затрат на строительство скважины за счет повышения качества бурового раствора (реологической характеристики, смазывающей и выносной способностей и многих других). Полимерный комплекс бурового раствора существенно изменяет его реологические характеристики, удовлетворяя многочисленным требованиям к характеру течения жидкости в процессе углубления скважины. Реологические свойства являются важнейшими физико-химическими характеристиками веществ [2].

Существует большое количество реологических моделей буровых растворов, пригодность которых выявляется путем построения графических зависимостей напряжения сдвига, измеряемого при движении жидкости, от скорости сдвига. Наибольшее внимание в последние десятилетия уделяется использованию биополимеров в составе буровых растворов, определяющих совершенство процессов углубления скважин, путем оптимального регулирования реологии промывочных жидкостей. Биополимеры на 75–90 % определяют структурнореологические свойства их водных растворов [3]. Общепринятой реологической моделью водных растворов биополимеров является модель Оствальда де Вейля, которая удачно аппроксимирует кривые течения псевдопластичных жидкостей [4]. Коэффициент консистенции «К» и показатель нелинейности «п» определяют с помощью ротационной вискозиметрии по методике, приведенной в [4, 5].

Эту степенную зависимость используют для регулирования состава и свойств бурового раствора, причем наилучшими растворами считают растворы с показателем нелинейности, меньшим 0,3 [6, 7].

Для проходки скважин на месторождениях Восточной Сибири применяются буровые растворы на водной основе с большим многообразием составов, включающим биополимеры для обеспечения многофункциональности раствора, в частности, его загущения. При изучении реологии таких растворов оценивают зависимость ее показателей от ионной силы раствора, вводя катионы Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> в составе солей [8, 9].

Ввод солей в раствор производят для выявления устойчивости дисперсной системы раствора при проходке хемогенных пород, определения способности ингибировать глиносодержащие горные породы, а также определения степени загрязнения буровых растворов вышеуказанными катионами.

Влияние солей на реологию водных растворов ксантана изучалось в [10, 11] с целью выявления

оптимальной концентрации биополимера и характера влияния хлоридов на реологические показатели раствора. Оптимальной признана концентрация ксантана в 0,5 %. Указывается, что при добавлении хлоридов полимер изменяет свою структуру от первичной к вторичной, а затем и к третичной, что приводит к нелинейному изменению реологических показателей. Авторы в [10, 11] установили предельное содержание хлоридов Na, K и Mg в водных растворах ксантана, а именно: концентрация NaCl не должна превышать 8 % из-за уменьшения предельного напряжения (YP), концентрация KCl не должна превышать 10,5 % из-за уменьшения реологических и фильтрационных параметров, для концентрации MgCl<sub>2</sub> этот предел составляет 7–8 %.

Реология водных растворов ксантана зависит от пространственной структуры макромолекул, которая может формироваться в результате комплексообразования при введении в раствор полисахарида противоположно заряженных ионов, в частности, катионов, что приводит к формированию макромолекул двойной спирали с ионами металла внутри. При повышении ионной силы раствора или концентрации ксантана образуется трехмерная сетка из двойных спиралей, связанных межмолекулярными водородными связями [2].

Как указано в [6, 7], оптимальное значение индекса течения «п» должно быть меньше 0,3. При этом не уточняется, является ли это значение пределом псевдопластичности водных растворов модификаций ксантана, осуществляемых путем введения в раствор соли, а также алгоритм достижения значения этого показателя.

Оценка реологических особенностей загущающих растворов с добавками солей может послужить основой для исследования более сложных составов буровых растворов.

Целью статьи является оценка (в рамках модели Оствальда де Вейля) реологии водных растворов ксантановой камеди торговой марки DUO-VIS в присутствии хлоридов Na и K при повышенной концентрации ксантана и солей, а также анализ влияния состояния дисперсной фазы растворазагустителя на его реологические характеристики.

## Анализ факторов, влияющих на реологию жидкостей, подчиняющихся степенному закону

Для обработки буровых растворов используются биополимеры, образцы которых изготавливаются на основе различных камедей (ксантановая, гуаровая смолы и т. п.). Загущающая способность самих биополимеров регулируется, помимо изменения их концентрации, путем введения в раствор ионов одновалентных или двухвалентных металлов. Изменяя ионную силу раствора, определяют пределы концентрации соли, при которых загущающая способность биополимера либо повышается, либо сохраняется. Эти процессы сопровождаются изменением реологических свойств раствора, что и определяет необходимость изучения этой изменчивости для оптимизации состава и свойств бурового раствора.

Для того чтобы точно знать, какие реагенты применять в конкретном случае, необходимо иметь математическую модель физико-химических процессов, происходящих в буровом растворе при его обработке различными добавками [12–15].

Вязкость полимерного раствора на молекулярном уровне является мерой гидродинамического объема, т. е. объема, который занимает разрыхленный или набухший молекулярный клубок вместе с иммобилизованным растворителем. Эта характеристика тесно связана с молекулярным весом полимера и конформацией молекул или их ассоциатов, последняя зависит от скорости деформации. Зависимость вязкости от скорости сдвига определяет реологическую кривую, по виду которой можно судить о поведении дисперсной фазы при сдвиге, различной интенсивности [16].

Отмечается [14] недостаток степенной реологической модели, который заключается в том, что эта модель описывает ту часть полной реологической кривой, которая аппроксимирует только изменение вязкости, не затрагивая асимптотических частей этой кривой. Исследователи по-разному объясняют начало уменьшения вязкости псевдопластической жидкости (т. е. то напряжение сдвига или ту скорость сдвига, при которых начинается разжижение жидкости).

Реология дисперсии определяется балансом трех основных сил [17–20]: броуновской диффузией, гидродинамическим взаимодействием и поверхностными силами (отталкивающие или притягивающие). На уровне процессов, происходящих в масштабе взвешенных частиц, наиболее важными факторами являются объемная доля частиц, распределение частиц по размеру и форме, их пространственное положение. Неучет этих факторов отрицательно сказывается на прогнозе реологических характеристик разрабатываемых буровых растворов.

### Методика исследования

Для изучения изменчивости параметров «л» и «К» модели Оствальда поставлен двухфакторный эксперимент, в котором первым фактором является содержание в растворе DUO-VIS, а вторым – содержание КСІ.

Химический реагент DUO-VIS является высокомолекулярным биополимером, который производится в виде порошка плотностью 1500 кг/м<sup>3</sup>. После приготовления раствора с содержанием биополимера в концентрации 0,5 % и KCl в 25 % при температуре в 20 °C проведена его реометрия, результаты которой представлены в табл. 1.

Таблица 1. Измеренные значения вязкости

Tabl 1

Tab	ol. 1.	Measured w	viscosity val	ues								
Ϋ́	1,704	3,408	5,112	10,224	17,04	34,08	51,12	102,2	170,4	340,8	511,2	1022,4
τ	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	1,1	2,1	4,3
η	0,058	0,029	0,0196	0,01	0,012	0,009	0,008	0,005	0,004	0,003	0,004	0,004
Пис		. di arran						a	Π			

Примечание: у́ – скорость сдвига, с-1; т – касательное напряжение сдвига, Па; η – динамический коэффициент вязкости, Па∙с.

Note:  $\gamma$  is the shear rate,  $s^{-1}$ ;  $\tau$  is the shear stress, Pa;  $\eta$  is the dynamic viscosity coefficient, Pa·s.

Руководствуясь общепринятыми представлениями о том, что растворы биополимеров в реологическом плане подчиняются степенному закону, по методике [4] определили его параметры (*n*=1,0333, К=0,0033). На рис. 1 представлено сопоставление измеренных значений вязкости и вычисленных по степенному закону.



Puc. 1. Сравнение профиля измеренной вязкости раствора и аппроксимированной по степенному закону

Fig. 1. Comparison of the profile of the measured viscosity of the solution and the one approximated by the power law

Аппроксимация по степенному закону, как видно по графику, представляет собой прямую линию, что противоречит логике степенного реологического закона. Это объясняется, во-первых, тем, что вычисленный по методике [2] показатель степени п близок к единице, что алгебраически и определяет прямую линию. Во-вторых, как отмечалось выше, недостатком степенного закона является его способность отображать только тот интервал скоростей сдвига, где вязкость изменяется, т. е. тот интервал, где жидкость разжижается. Определение показателя нелинейности n по методике [4] производится при скоростях сдвига, равных 511,2 и

1022,4 с<sup>-1</sup>, при которых структура дисперсной системы полностью разрушена и находится в равновесном состоянии, т. е. вязкость не изменяется и поведение системы отображается графиком на рис. 2.

Отсюда напрашивается вывод, что при реометрии растворов необходимо задействовать полную шкалу реометра и по графику вязкости определять участок изменения скорости деформации, где изменяется вязкость.

При необходимости применения степенной функции (такая необходимость весьма существенна) следует преобразовать интервал аппроксимации, т. е. исключить из него асимптотические части, где вязкость жидкости при сдвиговом напряжении прямо пропорциональна напряжению, т. е. жидкость в начальном и конечном участках интервала скоростей сдвига является ньютоновской.

Для примера из табл. 1 выделим интервал, где жидкость под сдвиговым напряжением «разжижается». Это примерно  $\tau = [0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.7]$  и ý = [17,04; 34,08; 51,12; 102,24; 170,4]. На рис. 2 представлено сопоставление измеренных и аппроксимированных значений вязкости, которое показывает правомерность использования степенного закона в выделенном интервале скоростей сдвига.



Puc. 2. Сопоставление измеренных и аппроксимированных значений вязкости

Fig. 2. Comparison of measured and approximated viscosity values

Это сопоставление свидетельствует о том, что выделение интервалов разжижения раствора и их аппроксимация степенной зависимостью весьма приемлемы. Таким образом можно различать жидкости по величине интервала «разжижения».

Для определения степени влияния концентраций биополимера и KCl на показатель нелинейности раствора и его коэффициента консистенции, применяемые для аппроксимации вязкости раствора степенной зависимостью, поставлен полный факторный эксперимент типа 2<sup>2</sup>.

Под кодовым значением первого фактора  $X_1$ =+1 определено содержание биополимера, равное 1,5 г/л, и  $X_1$ =-1, равное 0,5г/л, и, соответственно,  $X_2$ =+1 определено содержание KCl, равное 25 г/л, и  $X_2$ =-1, равное 15 г/л.

По данным, полученным при проведении полного факторного эксперимента в области значений реологической кривой (для «п» и «К»), сформированы уравнения (1), (2), где жидкость разжижается:

 $n = 0,298 - 0,132X_1 + 0,006X_2 - 0,019X_1X_2, \quad (1)$ 

$$K = 0.964 + 0.890X_1 + 0.054X_2 + 0.070X_1X_2.$$
(2)

Визуализация этих уравнений представлена на рис. 3, 4.



**Рис. 3.** Зависимость показателя нелинейности п от изменения концентрации биополимера и хлористого калия

Fig. 3. Dependence of the nonlinearity index n on changes in the concentration of biopolymer and potassium chloride

Для оптимизации функциональных свойств бурового раствора авторами [6, 7, 21] предлагается изменять показатель нелинейности до значений *n*=0,3. Исходя из уравнения (1) и рис. 3, видно, что показатель «*n*» можно значительно уменьшить.



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента консистенции К от изменения концентрации биополимера и хлористого калия

Fig. 4. Dependence of the consistency coefficient K on changes in the concentration of biopolymer and potassium chloride

В результате проведенного эксперимента получено уравнение показателя оптимизации, представленное в [5]:

$$\lambda = 7,03 - 6,925X_1 + 1,14X_2 + 1,13X_1X_2.$$
(3)

Визуализация уравнения (3) представлена на рис. 5.



Fig. 5. Geometric representation of the optimization indicator equation

В [22] кривые течения растворов полимеров аппроксимированы в рамках обобщенного уравнения течения только на участке высоких скоростей, т. е. ближе к участку разжижения. Авторы отмечают трудности в описании кривой течения на большом интервале скоростей сдвига, если отсутствует «заметный переходный участок между двумя режимами течения». Однако информации, получаемой путем реометрии растворов в режиме одномерной меры ( $\eta = \frac{\tau}{\gamma}$ ) и только в режиме разжижения, недостаточно для более полного определения течения растворов загустителей.

Реология суспензии частиц является сложной функцией ее физических свойств и процессов, происходящих на уровне взвешенных частиц. Как упоминалось выше, наиболее значимыми факторами являются объемная доля частиц, их форма и взаимодействие между частицами. Исходя из объемной доли дисперсной фазы  $\varphi$ , Эйнштейн установил вязкость дисперсии (4):

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \varphi), \tag{4}$$

где  $\eta_0$  – вязкость дисперсионной среды, мПа·с;  $\eta$  – вязкость смеси, мПа·с.

Для относительной  $\eta_{\text{отн}}$  и удельной  $\eta_{\text{уд}}$  вязкости дисперсной системы уравнения Эйнштейна соответственно принимают вид (5), (6):

$$\eta_{\rm OTH} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \alpha \varphi, \tag{5}$$

$$\eta_{\rm yg} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha \varphi. \tag{6}$$

Коэффициент  $\alpha$ =2,5 для шарообразной формы частиц дисперсной фазы, и при этом предполагается, что система несжимаема, находится в режиме ламинарного течения, скольжение между частицами и жидкостью минимально, отсутствует взаимодействие между частицами. Объемная доля дисперсной фазы увеличивается на объем иммобилизованной жидкости. Объемную долю рассчитывали по формуле [23]:

$$\varphi = \frac{\omega_{/d_2}}{\omega_{/d_2 + \frac{(1-\omega)}{d_1}}},$$
(7)

где  $d_1$ ,  $d_2$  – значения плотности растворителя и полимера соответственно;  $\omega$  – массовая доля полимера в растворе.

При массовой доле биополимера  $\omega$ =0,5 г/л объемная доля по уравнению (7) составляет 0,4. Таким образом, объем макромолекул биополимера вместе с иммобилизованной жидкостью составляет 40 % от общего объема раствора, который и определяет значения измеряемой вязкости. Это далеко не разбавленный раствор, по которому можно было бы определить молекулярную массу и размеры макромолекул, влияющие на вязкость растворов. В рамках жестко установленных концентрационных границ объемная доля дисперсной фазы может послу-

жить классификационной характеристикой растворов ксантана различных торговых марок. Увеличение консистенции раствора связанно с изменением концентрации при растворении полимера. Она определяется удельной вязкостью (6), которая показывает, на какую величину повышается текучесть раствора биополимера на единицу вязкости дисперсионной среды. Удельная вязкость зависит от концентрации раствора биополимера и от его молекулярной массы. Кроме этого, состав характеризуется приведенной вязкостью  $\eta_{vd}/c$ , которая определяет рост его густоты, отнесенной к единице концентрации раствора, и это приращение пропорционально молекулярной массе полимера. Устремляя этот параметр вязкости к нулю, получают так называемую характеристическую вязкость [24]:

$$[\eta] = \lim\left(\frac{\eta_{r-1}}{c}\right) = \lim\frac{\eta_{sp}}{c},\tag{8}$$

где  $\eta$  – вязкость раствора;  $\eta_{sp}$  – вязкость растворителя;  $\eta_r$  – относительная вязкость =  $\eta/\eta_{sp}$ ; c – концентрация в мг/мл или мг/л.

Данные проведенного эксперимента определили характер зависимости приведенной вязкости в виде уравнений  $\eta_{yg}/c=0.796\cdot\tau+0.756$  для раствора с содержанием биополимера в 0,5 % и KCl=15 % и  $\eta_{yg}/c=0.404\cdot\tau+0.952$  для раствора в 1,5 и 25 % соответственно.

Использование вышеуказанных характеристик также способствует качественному выбору торговых марок биополимера. На рис. 6 показаны эти характеристики в установленных пределах концентраций биополимера и соли ( $C_{6иопол}$ =0,5 и 1,5 г/л,  $C_{KCI}$ =15 и 25 г/л).



**Рис. 6.** Определение характеристической вязкости **Fig. 6.** Determination of the characteristic viscosity

Значение характеристической вязкости (8) увеличивается вместе со значением вязкости при добавлении бесконечно малого количества растворенного вещества к растворителю. Это значение имеет размерность удельного объема и служит мерой дополнительных потерь энергии, связанных с вращением макромолекул в ламинарном потоке с градиентом скорости. В данном случае повышение предельной вязкости при дополнительном увеличении концентрации KCl требует теоретического объяснения.

Как указано в [25], при наличии электролита формируется коллоидная сеть, в основе которой лежат межмолекулярные водородные связи между спиральными сегментами стержней, в дополнение к ограниченному перепутыванию полимера. Переплетенные жесткие молекулы определяют характерные реологические свойства ксантановой камеди.

#### Выводы

На примере биополимера торговой марки DOU-VIS ксантанового ряда показан перевёрнутый Sобразный вид кривой вязкости водных растворов ксантана, получаемый при измерении вязкости ротационным вискозиметром при использовании его полной шкалы. На асимптотических частях этой кривой жидкость при деформации подчиняется закону Ньютона, а на остальной ее части – степенному закону. Выделены интервалы скорости деформации, где показания вязкости подчиняются степенному закону. Приемлемость степенной аппроксимации при таком выделении показана графически.

Проведенный полный факторный эксперимент позволил выявить зависимость параметров степенной модели от концентрации биополимера и KCl, которая представлена в виде полинома первого порядка. При существующей тенденции устремлять показатель нелинейности для псевдопластичных жидкостей к значению, равному 0,3 и меньше, в нашем исследовании в рамках установленных концентраций получено значение этого показателя, равное 0,2.

Применение приведенной и характеристической вязкостей растворов может послужить качественной и количественной оценками проектируемых составов буровых растворов.

При вычислении характеристической вязкости установлено соотношение массовой доли ксантана и его гидратированного объема в водном растворе, которое составило в процентном соотношении 0,5/40.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Полимерные буровые растворы. Эволюция «Из грязи в князи» / В.П. Овчинников, Н.А. Аксенова, Л.А. Каменский, В.А. Федоровская // Бурение и нефть. 2014. № 12. С. 24–29.
- 2. Кочуров Д.В. Реология разбавленных растворов полимеров // Международный студенческий научный сборник. 2018. № 5. С. 157–158.
- 3. Исследование эффектов синергетического взаимодействия ксантановой и гуаровой смол в водных растворах / О.И. Валиева, О.Ю. Шарова, В.Ю. Клеттер, Р.А. Мулюков, И.М. Борисов // Вестник Башкирского университета. 2013. Т. 18. № 1. С. 52–55. DOI: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18956899&ysclid=lpgd3cji9m958935489.
- 4. Грей Дж.Р., Дарли Г.С.Г. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей) / пер с англ. М.: Изд-во «Недра», 1985. 509 с.
- 5. Ламбин А.И., Аверкина Е.В. Изучение изменчивости реологических свойств дисперсий биополимеров на водной основе в составе буровых растворов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 8. – С. 91–97. DOI: https://doi.org/10.18799/24131830/2023/8/4049.
- 6. Шарафутдинов З.З., Шарафутдинова Р.З. буровые растворы на водной основе и управление их реологическими свойствами // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. 2004. № 1. С. 1–21. DOI: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23619413.
- Уляшева Н.М., Леушева Е.Л., Галишин Р.Н. Разработка композиции бурового раствора для проводки наклонно направленного ствола скважины с учетом реологических параметров жидкости // Записки горного института. – 2020. – Т. 244. – С. 454–461. DOI: 10.31897/PMI.2020.4.8.
- Wenxi Z., Xiuhua Z. Effective modified xanthan gum fluid loss agent for high-temperature water-based drilling fluid and the filtration control mechanism // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6. – P. 23788–23801. DOI: https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02617.
- Jeremic K., Sinisa M. The influence of temperature and inorganic salts on therheological properties of xanthan aqueous solutions // Journal of the Serbian Chemical Society. – 1999 – Vol. 64 (2). – P. 109–116. DOI: https://www.researchgate.net/publication/ 26404786\_The\_influence\_of\_temperature\_and\_inorganic\_salts\_on\_therheological\_properties\_of\_xanthan\_aqueous\_solutions.
- Blinov P.A., Dvoynikov M.V. Rheological and filtration parameters of the polymer salt drilling fluids based on xanthan gum // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. - 2018. - Vol. 13 (14). - P. 5661–5664. DOI:10.3923/jeasci.2018.5661.5664
- 11. Brunchi C.-E., Morariu S., Bercea M. Intrinsic viscosity and conformational parameters of xanthan inaqueous solutions: Salt addition effect // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2014. Vol. 122. P. 512-519. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2014.07.023.
- 12. Птичкин И.И., Птичкина Н.М. Пищевые полисахариды: структурные уровни и функциональность. Саратов: Саратовский ГАУ, 2005. 160 с.
- 13. Леушева Е.Л. Оценка влияния фракционного состава твердой фазы на фильтрационные характеристики промывочной жидкости // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2022. № 11 (359). С. 33–37. DOI: 10.33285/0130-3872-2022-11(359)-33-37.

- 14. Матвиенко О.В. Исследование установившегося теченияпсевдопластической жидкости, описываемой моделью Сиско, в цилиндрической трубе // Вестник Томского государственного ун-та. Математика и механика. 2018. № 55. С. 99–112.
- Программное управление свойствами бурового раствора на водной основе / А.Я. Мендель, З.А. Мулюков, В.Ю. Клеттер, И.З. Мухамедзянов, О.Ф. Кондрашев // Нефтегазовое дело. Бурение и горные выработки. – 2007. – Т. 5. – № 1. – С. 42–45.
- 16. Tadros F.T. Rheology of dispersions: principles and applications. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 216 p.
- Emmanuel U.A., Godpower C.E., Ghasem G.N. Enhancing the performance of xanthan gum in waterbased mud systems using an environmentally friendly biopolymer // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2020. – Vol. 10 (04). – P. 1933–1948. DOI: 10.1007/s13202-020-00837-0
- 18. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
- 19. Barnes H.A., Hutton J.F., Walters K. Introduction to Rheology. Amsterdam: Elsevier Science Pub. Co, 1989. 210 p.
- Numerical modeling of laminar and turbulent annular flows of power-law fluids in partially blocked geometries / H. Miao, V. Dokhani, Y. Ma, D. Zhang // Results in Engineering. – 2023. – Vol. 17. – P. 100930. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100930.
- Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XX. Вязкость полимерных растворов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2016. – Т. 16 (4). – С. 69–79. DOI: 10.18083/LCAppl.2016.4.69.
- 22. Сафронов А.П., Адамова Л.В., Курляндская Г.В. Параметры Флори-Хаггинса гуара, ксантана, агарозы и геллана в водных растворах // Высокомолекулярные соединения. 2019. Т. 61. Серия А. № 1. С. 33–43.
- 23. Effect of carbon and nitrogen sources on the production of xanthan gum from Xanthomonas campestris isolated from soil / S.M. Kumara, B.A. Khan, K.C. Rohit, B. Purushotham // Journal Arch Appl Sci Res. – 2012. – Vol. 4 (6). – P. 2507–2512.
- Okrajni S., Azar J.J. The effects of mud rheology on annular hole cleaning in directional wells // Journal SPE Drill Eng. 1986. Vol. 1 (04). – P. 297–308. DOI: 10.1134/S2308112019010152.
- 25. Оценка вязкости водных растворов ксантановых смол / А.И. Ламбин, Е.В. Аверкина, А.Н. Ерыгина, А.С. Красинская // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333. № 7. С. 96–103. DOI: 10.18799/24131830/2022/7/3522.

### Информация об авторах

Анатолий Иванович Ламбин, кандидат технических наук, доцент кафедры нефтегазового дела Иркутского национального исследовательского технического университета, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83. alambin@ex.istu.edu; https://orcid.org/0009-0000-1783-7569

**Елена Владимировна Аверкина**, старший преподаватель кафедры нефтегазового дела Иркутского национального исследовательского технического университета, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83. averkina.l@yandex.ru; https://orcid.org/0000-0002-5492-4079

Поступила в редакцию: 01.02.2024 Поступила после рецензирования: 22.05.2024 Принята к публикации: 28.10.2024

#### REFERENCES

- 1. Ovchinnikov V.P., Aksenova N.A., Kamensky L.A., Fedorovskaya V.A. Polymer drilling fluids. Evolution «from rags to riches». *Drilling and Oil*, 2014, no. 12, pp. 24–29. (In Russ.)
- 2. Kochurov D.V. Rheology of dilute polymer solutions. *International Student Scientific Collection*, 2018, no. 5, pp. 157–158. (In Russ.)
- Valieva O.I., Sharova O.Yu., Kletter V.Yu., Mulyukov R.A., Borisov I.M. Investigation of the effects of synergistic interaction of xanthan and guar resins in aqueous solutions. *Bulletin of Bashkir University*, 2013, vol. 18, no.1, pp. 52–55. (In Russ.) DOI: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18956899&ysclid=lpgd3cji9m958935489.
- 4. Gray J.R., Darley G.S.G. *Composition and properties of drilling agents (flushing fluids)*. Translated from English. Moscow, Nedra Publ., 1985. 509 p. (In Russ.)
- 5. Lambin A.I., Averkina E.V. Study of the variability of rheological properties of water-based biopolymer dispersions in the composition of rastvorov drilling rigs. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 8, pp. 91–97. (In Russ.)
- 6. Sharafutdinov Z.Z., Sharafutdinova R.Z. Water-based drilling fluids and management of their rheological parameters. *Neftegazovoye delo*, 2004, no. 1, pp. 1–21. (In Russ.)
- Ulyasheva N.M., Leusheva E.L., Galishin R.N. Development of a drilling mud composition for wiring an obliquely directional borehole, taking into account the rheological parameters of the liquid. *Notes of the Mining Institute*, 2020, vol. 244, pp. 454–461. (In Russ.) DOI: 10.31897/PMI.2020.4.8.
- 8. Wenxi Z., Xiuhua Z. Effective modified xanthan gum fluid loss agent for high-temperature water-based drilling fluid and the filtration control mechanism. *ACS Omega*, 2021, vol. 6, pp. 23788–23801.
- Jeremic K., Sinisa M. The influence of temperature and inorganic salts on therheological properties of xanthan aqueous solutions. Journal of the Serbian Chemical Society, 1999, vol. 64 (2), pp. 109–116. DOI: https://www.researchgate.net/publication/ 26404786\_The\_influence\_of\_temperature\_and\_inorganic\_salts\_on\_therheological\_properties\_of\_xanthan\_aqueous\_solutions.
- 10. Blinov P.A., Dvoynikov M.V. Rheological and filtration parameters of the polymer salt drilling fluids based on xanthan gum. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2018, vol. 13 (14), pp. 5661–5664. DOI: 10.3923/jeasci.2018.5661.5664.

- 11. Brunchi C.-E., Morariu S., Bercea M. Intrinsic viscosity and conformational parameters of xanthan inaqueous solutions: salt addition effect. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2014, vol. 122, pp. 512–519. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2014.07.023.
- 12. Ptichkin I.I., Ptichkina N.M. Food polysaccharides: structural levels and functionality. Saratov, Saratov State University of Economics Publ., 2005. 160 p. (In Russ.)
- Leusheva E.L. Evaluation of the effect of the fractional composition of the solid phase on the filtration characteristics of the washing liquid. *Construction of oil and gas wells on land and at sea*, 2022, no. 11 (359), pp. 33–37. (In Russ.) DOI: 10.33285/0130-3872-2022-11(359)-33-37.
- 14. Matvienko O.V. Investigation of the steady-state flow of a pseudoplastic fluid described by the Cisco model in a cylindrical pipe. *Bulletin of the Tomsk State University. Mathematics and mechanics*, 2018, no. 55, pp. 99–112. (In Russ.)
- Mendel A.Ya., Mulyukov Z.A., Kletter V.Yu., Muhamedzyanov I.Z., Kondrashev O.F. Software control of the properties of a water-based drilling mud. *Oil and gas business. Drilling and mining operations*, 2007, vol. 5, no. 1, pp. 42–45. (In Russ.) DOI: http://ngdelo.ru/article/view/1466.
- 16. Tadros F.T. *Rheology of dispersions: principles and applications*. Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGa., 2010, pp. 216.
- Emmanuel U.A., Godpower C.E., Ghasem G.N. Enhancing the performance of xanthan gum in waterbased mud systems using an environmentally friendly biopolymer. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2020, vol. 10 (04), pp. 1933–1948. DOI: 10.1007/s13202-020-00837-0.
- 18. Malkin A.Ya., Isaev A.I. Rheology: concepts, methods, applications. St. Petersburg, Profession Publ., 2007. 560 p. (In Russ.)
- 19. Barnes H.A., Hutton J.F., Walters K. Introduction to rheology. Amsterdam, Elsevier Science Publ. Co, 1989. 210 p.
- Miao H., Dokhani V., Ma Y., Zhang D. Numerical modeling of laminar and turbulent annular flows of power-law fluids in partially blocked geometries. *Results in Engineering*, 2023, vol. 17, pp. 100930. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100930.
- Kirsanov E.A., Timoshin Yu.N. Non-Newtonian flow of structured systems. XX. Viscosity of polymer solutions. *Liquid crystals and their practical use*, 2016, vol. 16 (4), pp. 69–79. (In Russ.) DOI: 10.18083/LCAppl.2016.4.69.
- Safronov A.P., Adamova L.V., Kurlyandskaya G.V. Parameters of Flori–Huggins guar, xanthan, agarose and gellan in aqueous solutions. *High molecular weight compounds*, 2019, vol. 61. Series A, no. 1, pp. 33–43. (In Russ.) DOI: 10.1134/S2308112019010152.
- 23. Kumara S.M., Khan B.A., Rohit K.C., Purushotham B. Effect of carbon and nitrogen sources on the production of xanthan gum from Xanthomonas campestris isolated from soil. *Journal Arch Appl Sci Res*, 2012, vol. 4 (6), pp. 2507–2512.
- 24. Okrajni S., Azar J.J. The effects of mud rheology on annular hole cleaning in directional wells. *SPE Drill Eng*, 1986, no. 1 (04), pp. 297–308.
- 25. Lambin A.I., Averkina E.V., Yarygina A.N., Krasinskaya A.S. Evaluation of the viscosity of aqueous solutions of xanthene resins. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 7, pp 96–103. (In Russ.)

### Information about the authors

**Anatoly I. Lambin**, Cand. Sc., Associate Professor, Irkutsk National Research Technical University, 83, Lermontov street, Irkutsk, 664074, Russian Federation. alambin@ex.istu.edu; https://orcid.org/0009-0000-1783-7569 **Elena V. Averkina**, Senior Lecturer, Irkutsk National Research Technical University, 83, Lermontov street, Irkutsk, 664074, Russian Federation. averkina.l@yandex.ru; https://orcid.org/0000-0002-5492-4079

Received: 01.02.2024 Revised: 22.05.2024 Accepted: 28.10.2024 УДК 681.5.075, 621.313.3 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4879 Шифр специальности ВАК: 2.4.2

## Разработка наблюдателя угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу регулируемого синхронного двигателя с постоянными магнитами, питающегося через длинный кабель

# А.С. Глазырин<sup>1,2</sup>, Е.И. Попов<sup>3</sup>, В.А. Копырин<sup>3<sup>22</sup></sup>, С.С. Попов<sup>1,4</sup>, Е.В. Боловин<sup>1,5</sup>, В.З. Ковалев<sup>2,1</sup>, Р.Н. Хамитов<sup>3,6</sup>, В.В. Тимошкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск <sup>2</sup> Югорский государственный университет, Россия, г. Ханты-Мансийск <sup>3</sup> Тюменский индустриальный университет, Россия, г. Тюмень <sup>4</sup> ООО «НПФ Мехатроника-Про», Россия, г. Томск <sup>5</sup> ООО ИНТ АО «ЭлеСи», Россия, г. Томск <sup>6</sup> Омский государственный технический университет, Россия, 644050, г. Омск

### <sup>™</sup>kopyrinva@gmail.com

Аннотация. Актуальность. В настоящее время при эксплуатации погружных электродвигателей в установках центробежных электронасосов, находящихся в режиме циклической эксплуатации, наблюдается снижение межремонтного периода погружного оборудования, что связано со снижением периодов откачки нефти до нескольких минут. Вследствие этого происходит кратное увеличение пусковых токов и крутящего момента, что приводит к росту механических нагрузок на вал насоса и появлению резонансных явлений при разгоне электродвигателя, снижающих надежность гидрозащиты. Для решения данных проблем необходим синтез замкнутых систем векторного управления с контролем тока и электромагнитного момента в переходных процессах. В эксплуатации применяются разомкнутые скалярные системы управления электроприводов скважинной добычи нефти, что связано со сложностью получения сигналов обратной связи по угловой скорости ротора и моменту сопротивления на валу средствами погружной телеметрии. Данная проблема обуславливает актуальность и необходимость разработки наблюдателей для оценки угловой скорости и момента сопротивления на валу, учитывающих особенности технологического процесса установок центробежных электронасосов, в частности наличие длинного кабеля для питания погружного электродвигателя на базе синхронной машины с постоянными магнитами. Цель: разработка наблюдателя полного порядка угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу для динамической системы «длинный питающий кабель – синхронный двигатель с постоянными магнитами». Методы: методы системного анализа и идентификации динамических систем, методы построения наблюдателей Люенбергера, методы математического моделирования динамических систем, электропривода и электрических машин. Результаты и выводы. Предложена настраиваемая математическая модель наблюдателя полного порядка угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу для динамической системы «длинный питающий кабель – синхронный двигатель с постоянными магнитами». Исследована работоспособность наблюдателя при изменяющейся нагрузке на валу, рассогласовании ненулевых начальных условий, отклонении параметров схемы замещения наблюдателя и объекта в диапазоне от -20 до +20 % от номинальных значений.

Ключевые слова: синхронный двигатель с постоянными магнитами, длинный питающий кабель, методы идентификации динамических систем, наблюдатель полного порядка, оценка угловой скорости ротора, оценка момента сопротивления на валу

Благодарности: Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FENG-2023-0001 «Предиктивное управление потоками энергии электрогенерирующих комплексов Арктики и Крайнего Севера, при стохастических характерах потребления и генерации электрической энергии: теория, синтез, эксперимент»).

Для цитирования: Разработка наблюдателя угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу регулируемого синхронного двигателя с постоянными магнитами, питающегося через длинный кабель / А.С. Глазырин, Е.И. Попов, В.А. Копырин, С.С. Попов, Е.В. Боловин, В.З. Ковалев, Р.Н. Хамитов, В.В. Тимошкин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 237–257. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4879 UDC 681.5.075, 621.313.3 DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4879

## Development of an observer of rotor angular velocity and resistance moment on the shaft of an adjustable permanent magnet synchronous motor powered through long cable

# A.S. Glazyrin<sup>1,2</sup>, E. I. Popov<sup>3</sup>, V.A. Kopyrin<sup>3<sup>⊠</sup></sup>, S.S. Popov<sup>1,4</sup>, E.V. Bolovin<sup>1,5</sup>, V.Z. Kovalev<sup>2,1</sup>, R.N. Khamitov<sup>3,6</sup>, V.V. Timoshkin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation
 <sup>2</sup> Yugra State University, Khanty-Mansiysk, Russian Federation
 <sup>3</sup> Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russian Federation
 <sup>4</sup> «NPF Mechatronica-Pro» LTD, Tomsk, Russian Federation
 <sup>5</sup> LLC «INT» of JSC «EleSy», Tomsk, Russian Federation
 <sup>6</sup> Omsk State Technical University, Omsk, Russian Federation

### <sup>™</sup>kopyrinva@gmail.com

Abstract. Relevance. Currently, when using submersible electric motors in centrifugal electric pump installations in cyclic operation mode, there is a reduction in the inter-repair period of submersible equipment, which is associated with a reduction in oil pumping periods to several minutes. As a result, there is a multiple increase in starting currents and torque, which leads to an increase in mechanical loads on the pump shaft and appearance of resonance phenomena during the electric motor acceleration, reducing the reliability of a seal protection. To solve these problems, it is necessary to synthesize closed-loop vector control systems with current and electromagnetic torque control in transient responses. Open-loop scalar control systems for electric drives of oil well production are used in operation, which is due to the complexity of obtaining feedback signals on the angular velocity of the rotor and the moment of resistance on the shaft by means of submersible telemetry. This problem determines the relevance and necessity of developing observers for rotor speed and load torque estimation, taking into account the features of the technological process of installing centrifugal electric pumps, in particular, the presence of a long cable for powering a submersible electric motor based on a synchronous machine with permanent magnets. Aim. To develop a full-order observer rotor speed and load torque for the dynamic system "long supply cable - synchronous motor with permanent magnets". Methods. System analysis and identification of dynamic systems, synthesis of Luenberger observers, mathematical modeling of dynamic systems, electric drives and electrical machines. Result and conclusions. The authors have proposed the mathematical model of a rotor speed and load torque full-order observer for the dynamic system "long supply cable - synchronous motor with permanent magnets". The performance of the observer was investigated under varying load on the shaft, mismatch of non-zero initial conditions, deviation of the parameters of the equivalent circuit of the observer and the object in the range from -20 to +20% of the nominal values.

**Keywords:** permanent magnet synchronous motor, long supply cable, methods of dynamic systems identification, full-order observer, rotor speed estimation, load torque estimation

**Acknowledgements:** The research was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme no. FENG-2023-0001 "Predictive control of energy flows of power generating complexes of the Arctic and the Far North, with stochastic nature of consumption and generation of electrical energy: theory, synthesis, experiment").

**For citation:** Glazyrin A.S., Popov E.I., Kopyrin V.A., Popov S.S., Bolovin E.V., Kovalev V.Z., Khamitov R.N., Timoshkin V.V. Development of an observer of rotor angular velocity and resistance moment on the shaft of an adjustable permanent magnet synchronous motor powered through long cable. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 237–257. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4879

### Введение

Синхронные двигатели с постоянными магнитами (СДПМ) в последние годы нашли широкое распространение в установках центробежных электронасосов (УЭЦН) в качестве альтернативы асинхронным погружным электродвигателям (ПЭД) [1]. Особый интерес представляет вопрос применения погружных электродвигателей на базе синхронных машин с постоянными магнитами в скважинах, находящихся в режиме циклической эксплуатации (ЦЭС) [2]. К причинам перевода скважин в режим ЦЭС можно отнести повышение обводненности и

уменьшение подпора пласта, деструкцию притока (снижение коэффициента продуктивности), а также снижение пластового давления в скважине и засорение призабойной зоны пласта [3]. Скважиныкандидаты на перевод в режим ЦЭС характеризуются малым или средним, но монотонно снижающимся дебитом [4]. В опубликованных в 2011 г. результатах испытаний ЦЭС, проведенных компанией АО «Самотлорнефтегаз» [5], было показано, что межремонтный период (МРП) погружного оборудования увеличился до 2,8 раз по сравнению с непрерывным режимом эксплуатации скважины за счет снижения удельного времени работы оборудования при дебите 130 м<sup>3</sup>/сут. Кроме того, отмечается снижение потребления электроэнергии на 48 % и увеличение добычи на 5-7 %. Аналогичные результаты были опубликованы в 2018 г. специалистами компании ООО «Лукойл – Западная Сибирь» [6].

Однако более поздние результаты исследований, представленные компанией АО «Новомет-Пермь», свидетельствуют о снижении надежности погружного оборудования [7]. К основным причинам снижения наработки на отказ УЭЦН в опубликованной работе авторы относят:

- значительное увеличение пусковых токов и, как следствие, механических нагрузок, действующих на вал насоса, что приводит к быстрому старению изоляции обмоток ПЭД, смятию шпонок и шпоночных пазов рабочих колес и накоплению остаточных деформаций валов и опор;
- снижение надежности гидрозащит, связанное с появлением резонансных явлений при разгоне ПЭД, вызывающих повышенную вибрацию оборудования и вследствие этого рост утечек через торцевые уплотнения [7].

Существующие в данный момент станции управления УЭЦН (например, Электон-05 [8]) позволяют осуществлять длительный пуск погружного электродвигателя в течение 30–40 минут для его последующей работы в непрерывном режиме на протяжении нескольких недель. Такая ситуация действительно позволяет реализовать плавный пуск ПЭД, не допускающих бросков тока и крутящего момента, так как вольт-частотный способ разгона преобразователей частоты заменяет динамику пуска на квазистатический режим.

Периоды откачки нефти при циклической эксплуатации скважин могут составлять от 4 до 10 минут [4], и в данном случае нельзя говорить о процессе плавного пуска ПЭД. Современные отечественные станции управления УЭЦН позволяют реализовать только разомкнутую скалярную систему управления электроприводом погружного насоса, функционал которой сводится к частотному регулированию скорости ПЭД [9], что недостаточно для контроля пусковых токов на малых отрезках времени откачки при ЦЭС.

Ограничение бросков тока и момента может быть достигнуто только применением замкнутых векторных систем управления и систем с прямым управлением моментом. В [5] отмечается, что повышенное содержание механических примесей может приводить к заклиниванию рабочих органов ЭЦН, и средствами микропроцессорной системы управления можно выполнить процесс «расклинивания». Однако на практике попытка «расклинить» насос за счет увеличения подачи приводит к срезу шпонок или деформации вала. В этом случае более рациональным является вариант управления ПЭД с прямым контролем момента сопротивления на валу, позволяющий в осложненных условиях не допускать критического состояния, при котором импульсный режим уже не позволяет провести очистку насоса с контролем вывода на номинальный режим.

Отдельного внимания заслуживают вопросы охлаждения ПЭД. В режиме непрерывной эксплуатации охлаждение электродвигателя осуществляется за счет обтекающей его жидкости, поток которой направлен от забоя к насосу. В режиме ЦЭС жидкость поступает в насос над уровнем ПЭД, что приводит к нарушению его условий охлаждения. Решением данной задачи служит не только выбор оптимальных интервалов работы УЭЦН, но и ограничение пусковых токов ПЭД [10].

Реализация замкнутой системы управления ПЭД может осуществляться непосредственными измерениями сигналов с датчиков угловой скорости и момента на валу. Однако сигналы с датчиков погружной телеметрии в цепях обратной связи характеризуются высокой инерционностью. Скорость передачи сигналов с датчиков позволяет использовать их для целей информационного обеспечения, но она оказывается недостаточной для реализации устойчивой замкнутой системы управления. Кроме того, установка датчиков не всегда экономически целесообразна и технически возможна в силу особенностей теплового режима работы скважин.

На сегодняшний день для реализации замкнутых систем электропривода УЭЦН наиболее перспективной является технология получения оценок угловой скорости и момента сопротивления на валу с помощью косвенных методов – наблюдателей состояния электродвигателя [11] на основе явных математических моделей. Вследствие высокой распространенности асинхронных погружных электродвигателей в УЭЦН на сегодняшний день в литературе достаточно широко рассмотрены вопросы разработки наблюдателей состояния для асинхронных ПЭД [12–14]. Кроме того, значительное внимание в научных источниках уделено вопросам синтеза наблюдателей угловой скорости синхронных двигателей с постоянными магнитами на основе наблюдателей Люенбергера [15–17], фильтров Калмана [18–20] и метаэвристических алгоритмов [21–24]. Однако самостоятельного рассмотрения требует задача синтеза наблюдателей состояния для регулируемых синхронных электроприводов погружных насосов, которые учитывают особенности процесса скважинной добычи нефти: наличие длинного кабеля и нестационарность параметров схемы замещения электротехнического комплекса, что обуславливает актуальность данной работы.

### Математическая модель наблюдателя полного порядка электротехнической системы «кабельная линия – синхронный двигатель с постоянными магнитами»

Электротехническая подсистема УЭЦН включается в себя силовую электрическую цепь, состоящую из последовательно соединенных преобразователя частоты, синус-фильтра, повышающего трансформатора, нефтепогружного кабеля и погружного электродвигателя. При обеспечении измерения электрических сигналов на входе кабельной линии для построения настраиваемой модели наблюдателя достаточно математической модели электротехнической системы «кабельная линия – синхронный двигатель с постоянными магнитами».

При разработке настраиваемой математической модели наблюдателя были приняты следующие допущения [25]:

- рассматривается неявнополюсная синхронная машина;
- статорная обмотка симметрична;
- магнитный поток, создаваемый постоянными магнитами ротора, не зависит от токов статора и принимается постоянным во времени;
- питание осуществляется от симметричного идеального источника трехфазного напряжения;
- в магнитной цепи синхронной машины отсутствует насыщение, гистерезис и вихревые токи;
- насос УЭЦН эксплуатируется в режиме подъема пластовой жидкости, турбинное вращение не рассматривается;
- распределение температуры вдоль кабельной линии принимается равномерным за счет размещения внутри колонны насоснокомпрессорных труб греющего кабеля [26];
- моделирование производится в рамках теории цепей с сосредоточенными параметрами;
- ЭДС СДПМ принимается синусоидальной;
- измерения на входе кабельной линии передаются в станцию управления через идеальные измерительные каналы.

Эталонная модель СДПМ приведена в [27]. В рамках работы моделируется силовая часть электропривода. Структура системы управления не рассматривается, синхронная скорость вращения регу-

лируется выбором амплитуды напряжения питания и углом между векторами ЭДС и напряжения статора [28]. Следовательно, согласно эталонной модели при повышении нагрузки угловая скорость ротора снижается.

Согласно методике, представленной в [29], математическая модель длинного кабеля может быть разбита на несколько звеньев редуцированной модели в расчете 1 звено на 1 км кабельной линии. Математическая модель динамической системы «длинный кабель – синхронный двигатель с постоянными магнитами» представлена системой дифференциальных уравнений в нормальной форме Коши во вращающейся синхронной с ротором *dq* системе координат. Модель электромагнитных процессов в длинном кабеле описывается системой (1), модель синхронного двигателя с постоянными магнитами – системой (2).

$$\begin{cases} \frac{di_{1d,xa6}(t)}{dt} = \frac{1}{L_{xa6} / n} \begin{bmatrix} U_d(t) - \frac{R_{xa6}}{n} i_{1d,xa6}(t) + \\ + \frac{L_{xa6}}{n} \omega_e(t) i_{1q,xa6}(t) - U_{1d,xa6}(t) \end{bmatrix}, \\ \frac{di_{1q,xa6}(t)}{dt} = \frac{1}{L_{xa6} / n} \begin{bmatrix} U_q(t) - \frac{R_{xa6}}{n} i_{1q,xa6}(t) + \\ + \frac{L_{xa6}}{n} \omega_e(t) i_{1d,xa6}(t) - U_{1q,xa6}(t) \end{bmatrix}, \\ \frac{dU_{1d,xa6}(t)}{dt} = \frac{1}{C_{xa6} / n} \begin{bmatrix} i_{1d,xa6}(t) - \frac{G_{xa6}}{n} U_{1d,xa6}(t) - \\ -i_{2d,xa6}(t) + \frac{C_{xa6}}{n} \hat{\omega}_e(t) U_{1q,xa6}(t) - \\ -i_{2d,xa6}(t) + \frac{C_{xa6}}{n} \hat{\omega}_e(t) U_{1d,xa6}(t) - \\ -i_{2q,xa6}(t) + \frac{C_{xa6}}{n} \hat{\omega}_e(t) U_{1d,xa6}(t) - \\ -i_{2q,xa6}(t) + \frac{C_{xa6}}{n} \hat{\omega}_e(t) U_{1d,xa6}(t) - \\ -i_{2q,xa6}(t) + \frac{C_{xa6}}{n} \hat{\omega}_e(t) U_{1d,xa6}(t) + \\ + \frac{L_{xa6}}{n} \omega_e(t) i_{(n)q,xa6}(t) - U_{(n)d}(t) \end{bmatrix}, \\ \frac{di_{(n)q,xa6}(t)}{dt} = \frac{1}{L_{xa6} / n} \begin{bmatrix} U_{(n-1)d,xa6}(t) - \frac{R_{xa6}}{n} i_{(n)q,xa6}(t) - U_{(n)d}(t) \\ + \frac{L_{xa6}}{n} \omega_e(t) i_{(n)q,xa6}(t) - U_{(n)d}(t) \end{bmatrix}, \\ \frac{dU_{(n)d,xa6}(t)}{dt} = \frac{1}{L_{xa6} / n} \begin{bmatrix} U_{(n-1)q,xa6}(t) - \frac{R_{xa6}}{n} i_{(n)q,xa6}(t) - U_{(n)d}(t) \\ + \frac{L_{xa6}}{n} \omega_e(t) i_{(n)q,xa6}(t) - U_{(n)d}(t) \end{bmatrix}, \\ \frac{dU_{(n)d,xa6}(t)}{dt} = \frac{1}{R_{xa6} / n} \begin{bmatrix} i_{(n)d,xa6}(t) - \frac{R_{xa6}}{n} U_{(n)d,xa6}(t) - \\ -i_d(t) + \frac{C_{xa6}}{n} \omega_e(t) U_{(n)d,xa6}(t) - \\ -i_q(t) + \frac{C_{xa6}}{n} \omega_e(t) U_{(n)d,xa6}(t) - \\ \end{bmatrix},$$

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}i_{d}(t) = \frac{1}{L} \Big[ U_{(n)d\_ka\delta}(t) - Ri_{d}(t) + L\omega_{e}(t)i_{q}(t) \Big], \\ \frac{d}{dt}i_{q}(t) = \frac{1}{L} \Big[ U_{(n)q\_ka\delta}(t) - Ri_{q}(t) - \\ -L\omega_{e}(t)i_{d}(t) - \psi_{m}\omega_{e}(t) \Big], \\ \frac{d}{dt}\omega_{r}(t) = \frac{1}{J_{9}} \Big[ \frac{3}{2}Z_{p}\hat{i}_{q}(t)\psi_{m} - M_{c}(t) \Big], \end{cases}$$
(2)

где  $U_d(t)$ ,  $U_q(t)$  – проекции вектора питающего напряжения на входе кабельной линии в осях dq, B;  $i_{1d \text{ каб}}(t), i_{1q \text{ каб}}(t)$  – проекции вектора тока в первом звене редуцированной модели кабельной линии, А;  $U_{1d \text{ каб}}(t), U_{1q \text{ каб}}(t)$  – проекции вектора напряжения на выходе первого звена редуцированной модели длинного кабеля, В; *n* – количество звеньев редуцированной модели кабельной линии;  $i_{(n)d}$  каб(t),  $i_{(n)q \text{ каб}}(t)$  – проекции вектора тока в *n*-м звене редуцированной модели кабельной линии, A;  $U_{(n)d \text{ каб}}(t)$ ,  $U_{(n)q_{\text{каб}}}(t)$  – проекции вектора напряжения на выходе *п*-го звена редуцированной модели длинного кабеля, В;  $i_d(t)$ ,  $i_q(t)$  – проекции вектора тока статора СДПМ, А;  $\omega_e(t)$  – электрическая угловая скорость,  $\omega_e = Z_p \omega_r$ , рад/с;  $Z_p$  – число пар полюсов;  $R_{\text{каб}}$ - активное сопротивление токоведущих жил кабельной линии, Ом; Lкаб – индуктивность токоведущих жил кабельной линии, Гн; Скаб – эквивалентная емкость фазы кабельной линии относительно двух других фаз и брони, Ф; G<sub>каб</sub> – эквивалентная проводимость изоляции кабельной линии, См; *R* – активное сопротивление статорной обмотки, Ом; *L* – индуктивность статорной обмотки, Гн;  $\psi_m$  – потокосцепление постоянного магнита, Вб; Ју – эквивалентный момент инерции, приведенный к валу СДПМ, кг·м<sup>2</sup>;  $M_{\rm c}(t)$  – момент сопротивления на валу, Н∙м.

Математическая модель наблюдателя полного порядка угловой скорости и момента сопротивления на валу системы «кабельная линия – синхронный двигатель с постоянными магнитами» во вращающейся синхронной с ротором *dq* системе координат записывается следующим образом:

**Таблица 1**. Параметры математической модели **Table 1**. Mathematical model parameters

$$\begin{split} & \left[ \frac{d\hat{h}_{id_{,xu6}}(t)}{dt} = \frac{1}{L_{ua6} / n} \cdot \left[ U_{d}(t) - \frac{R_{ua6}}{n} \cdot \hat{h}_{id_{,xu6}}(t) + \frac{L_{ua6}}{n} \hat{\omega}_{e}(t) \cdot \hat{h}_{id_{,xu6}}(t) - \right] \right], \\ & \frac{d\hat{h}_{iq_{,xu6}}(t)}{dt} = \frac{1}{L_{ua6} / n} \cdot \left[ U_{q}(t) - \frac{R_{ua6}}{n} \cdot \hat{h}_{iq_{,xu6}}(t) + \frac{L_{ua6}}{n} \hat{\omega}_{e}(t) \cdot \hat{h}_{id_{,xu6}}(t) - \right] \right], \\ & \frac{d\hat{U}_{id_{,xu6}}(t)}{dt} = \frac{1}{L_{ua6} / n} \cdot \left[ \hat{h}_{id_{,xu6}}(t) - \frac{G_{ua6}}{n} \cdot \hat{U}_{id_{,xu6}}(t) - \hat{h}_{id_{,xu6}}(t) + \right] \right], \\ & \frac{d\hat{U}_{id_{,xu6}}(t)}{dt} = \frac{1}{C_{ua6} / n} \cdot \left[ \hat{h}_{id_{,xu6}}(t) - \frac{G_{ua6}}{n} \cdot \hat{U}_{id_{,xu6}}(t) - \hat{h}_{id_{,xu6}}(t) + \right] \\ & \frac{d\hat{U}_{id_{,xu6}}(t)}{dt} = \frac{1}{C_{ua6} / n} \cdot \left[ \hat{h}_{id_{,xu6}}(t) - \frac{G_{ua6}}{n} \cdot \hat{U}_{id_{,xu6}}(t) - \hat{h}_{id_{,xu6}}(t) + \right] \\ & \frac{d\hat{U}_{id_{,xu6}}(t)}{dt} = \frac{1}{C_{ua6} / n} \cdot \left[ \hat{h}_{id_{,xu6}}(t) - \frac{R_{ua6}}{n} \cdot \hat{h}_{in_{,xu6}}(t) - \hat{h}_{id_{,xu6}}(t) + \right] \\ & \frac{d\hat{u}_{in_{,yu6}}(t)}{dt} = \frac{1}{L_{ua6} / n} \cdot \left[ \hat{U}_{(n-1)d_{,xu6}}(t) - \frac{R_{ua6}}{n} \cdot \hat{h}_{in_{,yu6}}(t) - \hat{U}_{id_{,xu6}}(t) + \right] \\ & \frac{d\hat{u}_{in_{,yu6}}(t)}{dt} = \frac{1}{L_{ua6} / n} \cdot \left[ \hat{U}_{(n-1)d_{,xu6}}(t) - \frac{R_{ua6}}{n} \cdot \hat{h}_{in_{,yu6}}(t) - \hat{U}_{in_{,yu6}}(t) + \right] \\ & \frac{d\hat{u}_{in_{,yu6}}(t)}{dt} = \frac{1}{L_{ua6} / n} \cdot \left[ \hat{U}_{(n-1)d_{,xu6}}(t) - \frac{R_{ua6}}{n} \cdot \hat{h}_{in_{,yu6}}(t) - \hat{U}_{in_{,yu6}}(t) + \right] \\ & \frac{d\hat{U}_{(n)d_{,xu6}}(t)}{dt} = \frac{1}{L_{ua6} / n} \cdot \left[ \hat{U}_{(n)d_{,xu6}}(t) - \frac{R_{ua6}}{n} \cdot \hat{h}_{in_{,yu6}}(t) - \hat{U}_{in_{,yu6}}(t) + \right] \\ & \frac{d\hat{U}_{(n)d_{,xu6}}(t)}{dt} = \frac{1}{L_{ua6} / n} \cdot \left[ \hat{u}_{in_{,yu6}}(t) - \frac{R_{ua6}}{n} \cdot \hat{u}_{in_{,yu6}}(t) - \hat{U}_{in_{,yu6}}(t) + \right] \\ & \frac{d\hat{U}_{(n)d_{,xu6}}(t)}{dt} = \frac{1}{L_{ua6} / n} \cdot \left[ \hat{u}_{in_{,yu6}}(t) - \frac{R_{ua6}}{n} \cdot \hat{u}_{in_{,yu6}}(t) - \hat{U}_{in_{,yu6}}(t) + \right] \\ & \frac{d\hat{U}_{(n)d_{,xu6}}(t)}{dt} = \frac{1}{L_{ua6} / n} \cdot \left[ \hat{u}_{in_{,yu6}}(t) - \hat{u}_{in_{,yu6}}(t) - \hat{U}_{in_{,yu6}}(t) - \right] \\ & \frac{d\hat{U}_{(n)d_{,xu6}}(t)}{dt} = \frac{1}{L_{ua6} / n} \cdot \left[ \hat{u}_{in_{,yu6}}(t) - \frac{R_{ua6}}{n} \cdot \hat{U}_{in_{,yu6}}(t) - \hat{U}_{in_{,yu6}}(t) - \right]$$

	Параме	гры эле	ктродвигат	геля/Electri	c motor para	meters			
<i>U</i> <sub>ном</sub> , В/ <i>U</i> <sub>nom</sub> , V	P <sub>ном</sub> , кBт/P <sub>nom</sub> , kW	<i>R</i> , C	м <i>/R,</i> ohm	<i>L</i> , мГн/ <i>L</i> , m	Н Е, В/(об/	мин) <i>/Е</i> , V/(об/ми	н) <i>J</i> , кг•м²/ <i>J</i> , kg•m²	$Z_p$	
1470/√3	32	1,528 5 0,268				0,08	1		
		Паран	метры кабе	ля/Cable pa	rameters				
$R_{\text{каб}}, \text{Ом}/R_{cab}, \text{ohm}$			$L_{\text{каб}}$ , мГн/ $L_{cab}$ , mH $C_{\text{каб}}$ , мК $\Phi/C$			<i>P/C<sub>cab</sub></i> , μF	$C_{cab}$ , $\mu$ F $G_{\kappa a \delta}$ , мкСм/ $G_{cab}$ , $\mu$ S		
1,204			0,300676		0,2	125	1		
	Коэффициенты	отработ	гки невязки	и настраива	емой модел	и наблюдателя			
Gain coefficients for the error correction of the adaptive observer model									
$k_{1d}$			$k_{1q}$	k <sub>3d</sub>	$k_{3q}$	k <sub>l</sub>	$T_I$		
0,4			0,4	0,2	0,2	1202	5,2·10 <sup>-6</sup>		

где  $\hat{i}_{1d \text{ каб}}(t)$ ,  $\hat{i}_{1d \text{ каб}}(t)$  – оценки проекций вектора тока в первом звене редуцированной модели кабельной линии, А;  $\hat{U}_{_{1d} \text{ каб}}(t)$ ,  $\hat{U}_{_{1g} \text{ каб}}(t)$  – оценки проекций вектора напряжения на выходе первого звена редуцированной модели длинного кабеля, В; *n* – количество звеньев редуцированной модели кабельной линии;  $\hat{i}_{(n)d_{\kappa}a\delta}(t)$ ,  $\hat{i}_{(n)q_{\kappa}a\delta}(t)$  – оценки проекций вектора тока в *n*-м звене редуцированной модели кабельной линии, A;  $\hat{U}_{(n)d \text{ каб}}(t)$ ,  $\hat{U}_{(n)q \text{ каб}}(t)$  – оценки проекций вектора напряжения на выходе *n*го звена редуцированной модели длинного кабеля, В;  $\hat{i}_{d}(t)$ ,  $\hat{i}_{a}(t)$  – оценки проекций вектора тока статора СДПМ, А;  $\hat{\omega}_{e}(t)$  – оценка электрической угловой частоты,  $\hat{\omega}_e = Z_n \hat{\omega}_r$ , рад/с;  $k_{1d}$ ,  $k_{1q}$ ,  $k_{3d}$ ,  $k_{3q}$ ,  $k_I$  – коэффициенты пропорциональной отработки невязок настраиваемой модели наблюдателя, Ом; Т<sub>1</sub> коэффициент интегральной отработки невязки настраиваемой модели наблюдателя, А·с/(H·м);  $\tilde{M}_{c}(t)$  – интегральная составляющая оценки момента сопротивления на валу, Н.м.

Выполним проверку работоспособности наблюдателя на математической модели электротехнической системы «кабельная линия – синхронный двигатель с постоянными магнитами». В качестве СДПМ принят погружной вентильный электродвигатель марки ПВЭДН 32-1280, питающийся через длинный кабель марки КПБК-90 3×16, длина кабеля принята равной 3 км. Параметры схемы замещения и технические характеристики электротехнической системы сведены в табл. 1.

Приведенные в табл. 1 коэффициенты пропорциональной и интегральной отработок невязок получены эмпирическим путем. В инженерной практике подбор данных коэффициентов может быть затруднителен и требовать некоторой методики настройки. Альтернативным вариантом является разработка алгоритмов автоматической настройки коэффициентов модели наблюдателя путем применения методов глобальной оптимизации [30, 31] или классической методики синтеза, основанной на приведении характеристического полинома динамической подсистемы к нормированному виду с выбором желаемого распределения его корней [32].

Для количественной оценки работоспособности наблюдателя рассчитывалась статическая ошибка оценок угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу СДПМ в конце переходного процесса и в установившемся режиме, а также интегральная погрешность оценок за время переходного процесса по формуле:

$$\sigma_{A} = \frac{\int\limits_{t_{\text{INP}}}^{t_{\text{KOH}}} \left| A(t) - \hat{A}(t) \right| dt}{\int\limits_{t_{\text{INP}}}^{t_{\text{KOH}}} \left| A(t) \right| dt} \cdot 100 \%,$$

где A(t) – угловая скорость ротора, или момент сопротивления на валу СДПМ;  $\hat{A}(t)$  – оценка угловой скорости ротора, или момента сопротивления на валу;  $t_{\text{кон}}$ ,  $t_{\text{нач}}$  – пределы интегрирования, с.

## Работоспособность наблюдателя при рассогласовании начальных условий

Одним из основных требований к наблюдателю является его способность к отработке рассогласования начальных условий наблюдателя и объекта. Исследуем работоспособность наблюдателя при следующих начальных условиях угловой скорости ротора:  $\hat{\omega}_{r_0} = \omega_{\text{ном}}$  и  $\hat{\omega}_{r_0} = -\omega_{\text{ном}}$ , в режиме пуска на холостом ходу, переходные характеристики исследуемого процесса изображены на рис. 1.

Из анализа переходных характеристик угловой скорости ротора и ее оценок на рис. 2 следует, что в обоих случаях рассогласования начальных условий оценка угловой скорости наблюдателя достигает участка отклонения от эталонной модели не более чем на 5 % за 0,016 с, что меньше времени переходного процесса эталонной модели 0,067 с. Интегральная погрешность оценивания угловой скорости ротора за время переходного процесса при рассогласовании начальных условий составила 6,1 %. В установившемся режиме статическая ошибка оценивания угловой скорости отсутствует. Работоспособность наблюдателя

### при изменяющейся нагрузке на валу

Выполним оценку работоспособности наблюдателя при изменяющейся нагрузке на валу. В качестве условия работоспособности наблюдателя примем, что величина погрешности оценок угловой скорости и момента сопротивления не должна превышать 5 %, что является общепринятым в инженерной практике. Переходные характеристики оценок угловой скорости ротора и ее абсолютной погрешности при различных значениях момента нагрузки приведены на рис. 2, графики переходных процессов момента сопротивления на валу и ее оценки наблюдателем – на рис. 3.

Расчет статических ошибок и интегральных погрешностей оценивания угловой скорости и момента сопротивления на валу на каждом из участков работы сведены в табл. 2.

Как следует из анализа рис. 2, 3 и табл. 2, на всех участках изменения нагрузки относительная погрешность оценивания угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу составляет не более 0,05 %.





Fig. 1. Transient responses of permanent magnet synchronous motor (PMSM) rotor speed  $\omega(t)$  and rotor speed estimation from observer  $\hat{\omega}(t)$  under different initial conditions





*Fig. 2.* Transient responses of PMSM speed  $\omega(t)$  and rotor speed estimation from observer  $\hat{\omega}(t)$  under varying load torque and rotor speed estimation absolute  $\varepsilon(t)$  error graph



**Рис. 3.** Переходные характеристики момента сопротивления на валу СДПМ  $\hat{M}_{C}(t)$  при изменяющейся нагрузке на валу **Fig. 3.** Transient responses of PMSM load torque  $\hat{M}_{C}(t)$  under varying load torque

**Таблица 2.** Погрешности оценивания угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу синхронного двигателя с постоянными магнитами, питающегося через длинный кабель, для рассматриваемых режимов работы

Table 2.Error in measuring the angular velocity of the rotor and the moment of resistance on the shaft of permanent mag-<br/>net synchronous motor rotor fed through a long cable for the operating modes under consideration

Downer not over 1/Opportion mode	$t_{\text{нач}}$	$t_{ m конеч}$	Δω	$\sigma_{\omega}$	$\Delta M_{\rm C}$	σмс
Режим работы/ Орегаціон шоце	c/s	sec		%		
Пуск на холостом ходу/Idle start	0	0,078	0	0	-	-
Работа на холостом ходу/Idling	0,078	0,2	0	-	-	-
Включение номинальной нагрузки/Rated load torque	0,2	0,226	0,04	0,04	0,04	10,6
Работа в номинальном режиме/Operation in nominal mode	0,226	0,4	0,04	-	0,03	-
Снижение нагрузки до 50 % относительно номинальной Load reduction up to 50% relative to nominal	0,4	0,404	0,05	0,03	5,7	41,6
Работа в режиме 50 % относительно номинальной нагрузки Operating at 50% relative to rated load	0,404	0,6	0,02	_	0,32	_
Увеличение нагрузки до 150 % относительно номинальной Load increase up to 150% relative to rated load	0,6	0,625	0,05	0,06	0,2	7,6
Работа в режиме 150 % относительно номинальной нагрузки Operating at 150% relative to rated load	0,625	0,8	0,05	-	0,32	-
Снижение нагрузки до 50 % относительно номинальной Load reduction up to 50% relative to nominal	0,8	0,822	0,02	0,03	1,1	25,6
Работа в режиме 50 % относительно номинальной нагрузки Operating at 50% relative to rated load	0,822	1,0	0,02	-	0,32	-

## Постфильтрация сигнала оценки момента сопротивления

Переходные процессы оценки момента сопротивления на валу сопровождаются значительными колебаниями, влияющими на интегральную погрешность оценивания. Для фильтрации пульсационной составляющей сигнала оценки сопротивления предлагается применить постфильтрацию на основе фильтра нижних частот первого порядка с передаточной функцией вида:

$$W_{\Phi}(p) = \frac{1}{T_{\Phi}p+1},$$

где  $T_{\Phi}$  – постоянная времени фильтра, p – оператор Лапласа.

Получим оценку момента сопротивления на валу СДПМ (рис. 4) при изменяющейся нагрузке без фильтрации и при различных постоянных времени фильтра относительно коэффициента интегральной отработки невязки:  $75 \cdot T_I$ ,  $150 \cdot T_I$ ,  $300 \cdot T_I$ . Выполним расчет погрешности оценивания момента сопротивления на валу СДПМ для рассматриваемых режимов работы при изменении постоянной времени фильтра-постфильтратора (табл. 3).



**Рис. 4.** Переходные характеристики момента сопротивления на валу СДПМ  $\hat{M}_{\rm C}(t)$  при различных постоянных времени фильтра-постфильтратора

**Таблица 3.** Погрешности оценивания момента сопротивления на валу СДПМ для рассматриваемых режимов работы при изменении постоянной времени фильтра-постфильтратора

**Table 3.**Errors of PMSM load torque estimations in all static and dynamic operating modes under consideration with vary-<br/>ing filter time constant

Режим работы/Operation mode	$t_{{\scriptscriptstyle \mathrm{Ha}}{\scriptscriptstyle \mathrm{H}}}$	$t_{ m kohey}$	$\sigma_{M_{\rm C}}$	$\sigma_{M_{\rm C}}\Big _{T_{\rm p}=75T_{I}}$	$\sigma_{M_{\rm C}}\Big _{T_{\Phi}=150T_I}$	$\sigma_{M_{\rm C}}\Big _{T_{\Phi}=300T_I}$
	C	/sec			%	
Включение номинальной нагрузки Rated load torque	0,2	0,226	10,6	8,5	6,6	7,2
Снижение нагрузки до 50 % относительно номи- нальной Load reduction up to 50% relative to nominal	0,4	0,404	41,6	35,8	29,9	37,6
Увеличение нагрузки до 150 % относительно но- минальной Load increase up to 150% relative to rated load	0,6	0,625	7,6	6,1	4,7	5,1
Снижение нагрузки до 50 % относительно номи- нальной Load reduction up to 50% relative to nominal	0,8	0,822	25,6	20,4	15,5	16,5

Применение фильтров-постфильтраторов для компенсации пульсационных составляющих сигналов оценки переменных состояния нашло широкое применение в теории и практике синтеза наблюдателей, в особенности при разработке наблюдателей на основе скользящих режимов [33–35]. Однако использование линейных фильтров с глубоким подавлением пульсаций приводит к фазовой задержке сигналов оценки момента сопротивления, в связи с чем целесообразным является применение более совершенных структур фильтрации, например, с алгоритмами адаптивной автоподстройки параметров. Выбор каждого конкретного способа фильтрации зависит от задачи и не входит в предмет исследования данной статьи.

При дальнейшем проведении исследования полученные оценки момента сопротивления не будут подвергаться процессу постфильтрации.

### Наблюдатель при несоответствии параметров схемы замещения эталонной модели и наблюдателя

При эксплуатации погружного электродвигателя в станцию управления вносятся значения параметров схемы замещения, рассчитанные на заранее предполагаемый температурный режим скважины.

**Fig. 4.** Transient responses of PMSM load torque  $\hat{M}_{C}(t)$  under varying load torque with varying filter time constant

Однако в ходе работы электродвигателя могут меняться условия температурного режима, происходит истощение его ресурса. Как следствие, априорная информация о значениях сопротивления статорной обмотки или эквивалентного момента инерции механической подсистемы может оказаться неточной.

Выполним оценку работоспособности наблюдателя при отклонении уставки от фактического значения активного сопротивления статора СДПМ и кабельной линии в станции управления в диапазоне

Увеличение Снижение нагрузки Пуск и работа на холостом ходу Включение Снижение нагрузки нагрузки до 150% до 50% от до 50% от номинальной нагрузки номинальной от номинальной номинальной ω, рад/с  $\hat{\omega}$ , рад/с<sup>300</sup>  $\hat{\omega}_r$  $\omega_r$ 200 100 0 ε<sub>абс</sub>, рад/с -10-20 -30  $^{0.4}t,$ 0 0.1 0.2 0.3 0.5 C 0.6 0.7 0.8 09

от -20 до 20 % от номинальных значений, а также при отклонении величины момента инерции на +20 % от фактического.

Переходные характеристики по угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу при увеличении сопротивления статорной обмотки СДПМ  $R_{\rm cr}$  на 20 % представлены на рис. 5, 6, соответственно. Результаты расчета погрешностей оценивания угловой скорости и момента сопротивления приведены в табл. 4.

- **Рис. 5.** Переходные характеристики угловой скорости ротора СДПМ ω(t) и ее оценки с помощью наблюдателя  $\hat{w}(t)$  и график абсолютной погрешности оценки скорости ε(t) при увеличении активного сопротивления статорной обмотки СДПМ R<sub>cm</sub> на 20 %
- Fig. 5. Transient responses of PMSM rotor speed  $\omega(t)$  and rotor speed estimation from observer  $\hat{\omega}(t)$  and rotor speed estimation absolute  $\varepsilon(t)$  error graph with the stator active resistance value  $R_{cm}$  increased by 20% of the nominal value



- **Рис. 6.** Переходные характеристики момента сопротивления на валу СДПМ  $\hat{M}_{C}(t)$  при изменяющейся нагрузке на валу при увеличении активного сопротивления статорной обмотки СДПМ  $R_{cm}$  на 20 %
- Fig. 6. Transient responses of PMSM load torque  $\hat{M}_{C}(t)$  with the stator active resistance value  $R_{cm}$  increased by 20% of the nominal value

**Таблица 4.** Погрешности оценивания угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу при увеличении активного сопротивления статорной обмотки СДПМ R<sub>cm</sub> на 20%

Table 4.	Errors of rotor speed and load torque estimations in all static and dynamic operating modes with the stator $R_{cn}$
	active resistance value increased by 20% of the nominal value

Режим работы	$t_{ m Hay}$	$t_{ m конеч}$	Δω	$\sigma_{\omega}$	$\Delta M_{\rm C}$	σмс
Operation mode	c/:	sec	%			
Пуск на холостом ходу/Idle start	0	0,083	0,25	3,1	-	-
Работа на холостом ходу/Idling	0,083	0,2	0,005	-	-	-
Включение номинальной нагрузки/Rated load torque	0,2	0,229	0,44	0,27	2,2	10,7
Работа в номинальном режиме/Operation in nominal mode	0,229	0,4	0,73	-	0,32	-
Снижение нагрузки до 50 % относительно номинальной Load reduction up to 50% relative to nominal	0,4	0,406	0,64	0,67	14,3	34,8
Работа в режиме 50 % относительно номинальной нагрузки Operating at 50% relative to rated load	0,406	0,6	0,33	-	0,31	-
Увеличение нагрузки до 150 % относительно номинальной Load increase up to 150% relative to rated load	0,6	0,628	0,64	0,67	1,85	7,6
Работа в режиме 150 % относительно номинальной нагрузки Operating at 150% relative to rated load	0,628	0,8	0,33	-	0,32	-
Снижение нагрузки до 50 % относительно номинальной Load reduction up to 50% relative to nominal	0,8	0,825	0,62	0,84	4,97	24,5
Работа в режиме 50 % относительно номинальной нагрузки Operating at 50% relative to rated load	0,825	1,0	0,33	-	0,31	-

Рассмотрим также случай несоответствия сопротивления кабельной линии и обмотки статора СДПМ эталонной модели и наблюдателя. Переходные характеристики по угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу при увеличении сопротивления токоведущей жилы кабельной линии  $R_{\text{каб}}$  и сопротивления статорной обмотки СДПМ  $R_{\text{ст}}$  на 20 % представлены на рис. 7, 8, соответственно. Результаты расчета погрешностей оценивания угловой скорости и момента сопротивления приведены в табл. 5.



**Рис. 7.** Переходные характеристики угловой скорости ротора СДПМ ω(t) и ее оценки с помощью наблюдателя  $\hat{\omega}(t)$  и график абсолютной погрешности оценки скорости ε(t) при увеличении активного сопротивления статорной обмотки СДПМ R<sub>cm</sub> и токоведущей жилы кабельной линии R<sub>каб</sub> на 20 %

Fig. 7. Transient responses of PMSM rotor speed  $\omega(t)$  and rotor speed estimation from observer  $\hat{\omega}(t)$  and rotor speed estimation absolute  $\varepsilon(t)$  error graph with the stator  $R_{cm}$  and long cable  $R_{\kappa a \delta}$  active resistance value increased by 20% of the nominal value



- **Рис. 8.** Переходные характеристики момента сопротивления на валу СДПМ  $\hat{M}_{C}(t)$  при изменяющейся нагрузке на валу при увеличении активного сопротивления статорной обмотки СДПМ  $R_{cm}$  и токоведущей жилы кабельной линии  $R_{\kappa a \delta}$  на 20 %
- *Fig. 8.* Transient responses of PMSM load torque  $\hat{M}_{C}(t)$  with the stator  $R_{cm}$  and long cable  $R_{\kappa\alpha\delta}$  active resistance value increased by 20% of the nominal value

Таблица 5. Погрешности оценивания угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу при увеличении активного сопротивления кабеля R<sub>каб</sub> и статорной обмотки СДПМ R<sub>ст</sub> на 20 %

**Table 5.**Errors of rotor speed and load torque estimations in all static and dynamic operating modes with the stator  $R_{cm}$  and<br/>long cable  $R_{\kappa a \delta}$  active resistance value increased by 20% of the nominal value

Devenue notion mode	$t_{\text{нач}}$	$t_{ m конеч}$	Δω	$\sigma_{\omega}$	$\Delta M_{\rm C}$	$\sigma_{MC}$
Режим расоты/ Operation mode	c/:	sec	%			
Пуск на холостом ходу/Idle start	0	0,089	0,45	5,3	-	-
Работа на холостом ходу/Idling	0,089	0,2	0,01	-	-	-
Включение номинальной нагрузки/Rated load torque	0,2	0,232	0,82	0,48	3,7	11,4
Работа в номинальном режиме/Operation in nominal mode	0,232	0,4	1,33	-	0,33	-
Снижение нагрузки до 50 % относительно номинальной Load reduction up to 50% relative to nominal	0,4	0,408	1,1	1,2	6,8	30,2
Работа в режиме 50 % относительно номинальной нагрузки Operating at 50% relative to rated load	0,408	0,6	0,61	-	0,30	-
Увеличение нагрузки до 150 % относительно номинальной Load increase up to 150% relative to rated load	0,6	0,631	1,6	1,2	2,8	8,1
Работа в режиме 150 % относительно номинальной нагрузки Operating at 150% relative to rated load	0,631	0,8	2,2	-	0,33	-
Снижение нагрузки до 50 % относительно номинальной Load reduction up to 50% relative to nominal	0,8	0,828	1,1	1,5	7,3	25,6
Работа в режиме 50 % относительно номинальной нагрузки Operating at 50% relative to rated load	0,828	1,0	0,61	-	0,29	_

Анализ рис. 5–8, табл. 4, 5 показал, что переходный процесс по скорости имеет «опережающий» характер при увеличении активного сопротивления подсистем динамической системы «кабельная линия – синхронный двигатель с постоянными магнитами», наибольшее отклонение по угловой скорости ротора между моделью и наблюдателем составляет –50,3 рад/с (рис. 7) в режиме пуска. Оценивание момента сопротивления сопровождается значительными колебаниями, имеющими наибольшую амплитуду в режиме пуска.

Относительная погрешность оценивания угловой скорости в установившемся режиме на всех участках изменения нагрузки не превышает 5 %, наибольшая погрешность наблюдалась при работе в режиме 150 % относительно номинальной нагрузки (табл. 5). Наибольшая интегральная погрешность составила 5,3 % в режиме пуска и 1,5 % в режиме снижения нагрузки с 150 до 50 % относительно номинальной (табл. 5).

На всех участках изменения нагрузки относительная погрешность оценивания момента сопротивления на валу составило менее 0,5 % в установившемся режиме. Наибольшая интегральная погрешность оценивания момента сопротивления составила 34,8 % (табл. 4). При этом в случаях снижения нагрузки интегральная погрешность оценки момента сопротивления выше, чем при увеличении нагрузки. Выполним исследование работоспособности наблюдателя в ситуации, когда активное сопротивление объекта меньше, чем настраиваемой модели наблюдателя. Положим, что сопротивление кабельной линии эталонной модели  $R_{\rm каб}$  меньше на 20 % (рис. 9, 10), а также сопротивление КЛ  $R_{\rm каб}$  и статора СДПМ  $R_{\rm cr}$  меньше на 20 % (рис. 11, 12) относительно настраиваемой модели наблюдателя. Результаты расчета относительных и интегральных погрешностей приведены в табл. 6, 7, соответственно.



**Рис. 9.** Переходные характеристики угловой скорости ротора СДПМ ω(t) и ее оценки с помощью наблюдателя  $\hat{w}(t)$  и график абсолютной погрешности оценки скорости ε(t) при уменьшении активного сопротивления токоведущей жилы кабельной линии  $R_{\kappa a \delta}$  на 20 %

Fig. 9. Transient responses of PMSM rotor speed  $\omega(t)$  and rotor speed estimation from observer  $\hat{\omega}(t)$  and rotor speed estimation absolute  $\varepsilon(t)$  error graph with the long cable  $R_{\kappa\alpha\delta}$  active resistance value decreased by 20% of the nominal value



- **Рис. 10.** Переходные характеристики момента сопротивления на валу СДПМ  $\hat{M}_{C}(t)$  при изменяющейся нагрузке на валу при уменьшении активного сопротивления токоведущей жилы кабельной линии  $R_{\kappa a \delta}$  на 20 %
- Fig. 10. Transient responses of PMSM load torque  $\hat{M}_{C}(t)$  with the long cable  $R_{\kappa a \delta}$  active resistance value decreased by 20% of the nominal value



- **Рис. 11.** Переходные характеристики угловой скорости ротора СДПМ ω(t) и ее оценки с помощью наблюдателя  $\hat{\omega}(t)$  и график абсолютной погрешности оценки скорости ε(t) при уменьшении активного сопротивления токоведущей жилы кабельной линии  $R_{\kappa a \delta}$  и статорной обмотки  $R_{cm}$  на 20 %
- **Fig. 11.** Transient responses of PMSM rotor speed  $\omega(t)$  and rotor speed estimation from observer  $\hat{\omega}(t)$  and rotor speed estimation absolute  $\varepsilon(t)$  error graph with the stator  $R_{cm}$  and long cable  $R_{\kappa a \delta}$  active resistance value decreased by 20% of the nominal value



**Рис. 12.** Переходные характеристики момента сопротивления на валу СДПМ  $\hat{M}_{C}(t)$  при изменяющейся нагрузке на валу при уменьшении активного сопротивления токоведущей жилы кабельной линии  $R_{\kappa a \delta}$  и статорной обмотки  $R_{cm}$  на 20%

Fig. 12. Transient responses of PMSM load torque  $\hat{M}_{C}(t)$  with the stator  $R_{cm}$  and long cable  $R_{\kappa a \delta}$  active resistance value decreased by 20% of the nominal value

**Таблица 6.** Погрешности оценивания угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу при уменьшении активного сопротивления кабеля R<sub>каб</sub> на 20 %

Table 6.	Errors of rotor speed and load torque estimations in all static and dynamic operating modes with the long cable
	$R_{\kappa a \delta}$ active resistance value decreased by 20% of the nominal value

Режим работы/Operation mode	$t_{ m hay}$	$t_{ m конеч}$	Δω	$\sigma_{\omega}$	$\Delta M_{\rm C}$	$\sigma_{MC}$
	c/sec		%			
Пуск на холостом ходу/Idle start	0	0,074	0,17	2,7	-	-
Работа на холостом ходу/Idling	0,074	0,2	0,002	-	-	-
Включение номинальной нагрузки/Rated load torque	0,2	0,224	0,23	0,13	1,2	11,9
Работа в номинальном режиме/Operation in nominal mode	0,224	0,4	0,44	-	0,32	-
Снижение нагрузки до 50 % относительно номинальной Load reduction up to 50% relative to nominal	0,4	0,403	0,47	0,45	22,5	48,6
Работа в режиме 50 % относительно номинальной нагрузки Operating at 50% relative to rated load	0,403	0,6	0,20	-	0,32	-
Увеличение нагрузки до 150 % относительно номинальной Load increase up to 150% relative to rated load	0,6	0,622	0,48	0,34	1,3	8,7
Работа в режиме 150 % относительно номинальной нагрузки Operating at 150% relative to rated load	0,622	0,8	0,74	-	0,32	-
Снижение нагрузки до 50 % относительно номинальной Load reduction up to 50% relative to nominal	0,8	0,820	0,41	0,56	5,1	29,7
Работа в режиме 50 % относительно номинальной нагрузки Operating at 50% relative to rated load	0,820	1,0	0,20	-	0,32	-

**Таблица 7.** Погрешности оценивания угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу СДПМ при уменьшении активного сопротивления токоведущей жилы кабельной линии R<sub>каб</sub> и статорной обмотки R<sub>cm</sub> на 20%

Table 7.	Errors of rotor speed and load torque estimations in all static and dynamic operating modes with the stator $R_{cm}$ and
	long cable $R_{\kappa a \delta}$ active resistance value decreased by 20% of the nominal value

Devenue nation mode	$t_{\text{нач}}$	$t_{ m конеч}$	Δω	$\sigma_{\omega}$	$\Delta M_{\rm C}$	$\sigma_{MC}$	
гежим работы/ орегацон шоце		c/sec		%			
Пуск на холостом ходу/Idle start	0,0	0,069	0,33	6,2	-	-	
Работа на холостом ходу/Idling	0,069	0,2	0,003	-	-	-	
Включение номинальной нагрузки/Rated load torque	0,2	0,221	0,51	0,30	3,0	14,1	
Работа в номинальном режиме/Operation in nominal mode	0,221	0,4	0,94	-	0,32	-	
Снижение нагрузки до 50 % относительно номинальной	0.4	0.401	0.02	0.08	<u>81 0</u>	567	
Load reduction up to 50% relative to nominal	0,4	0,401	0,92	0,90	01,9	50,7	
Работа в режиме 50 % относительно номинальной нагрузки	0.401	0.6	0.41	_	0.32	_	
Operating at 50% relative to rated load	0,401	0,0	0,41	_	0,32		
Увеличение нагрузки до 150 % относительно номинальной	0.6	0.619	1.0	0.75	31	10.7	
Load increase up to 150% relative to rated load	0,0	0,017	1,0	0,75	5,1	10,7	
Работа в режиме 150 % относительно номинальной нагрузки	0.619	0.8	16	_	0.32	_	
Operating at 150% relative to rated load	0,019	0,0	1,0	_	0,32		
Снижение нагрузки до 50 % относительно номинальной	0.0	0.010	0.96	12	116	26 E	
Load reduction up to 50% relative to nominal	0,0	0,010	0,00	1,2	11,0	30,5	
Работа в режиме 50 % относительно номинальной нагрузки	0.818	1.0	0.41	_	0.32		
Operating at 50% relative to rated load	0,010	1,0	0,41		0,32		

Анализ результатов, представленных в табл. 6, 7 и на рис. 9–12, показывает, что наблюдатель имеет «запаздывающую» динамику относительно эталонной модели при уменьшении активного сопротивления кабельной линии и статорной обмотки СДПМ. Наибольшее отклонение по угловой скорости составило 68,6 рад/с (рис. 11).

На всех участках изменения нагрузки относительная погрешность оценивания угловой скорости в установившемся режиме не превышает 5 % (табл. 7). Выполним оценку работоспособности наблюдателя при изменении параметров механической подсистемы. Примем эквивалентный момент инерции эталонной модели на 20 % больше момента инерции настраиваемой модели наблюдателя. Переходные характеристики по угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу приведены на рис. 13, 14. Результаты расчета относительных и интегральных погрешностей оценивания угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу сведены в табл. 8.


- **Рис. 13.** Переходные характеристики угловой скорости ротора СДПМ ω(t) и ее оценки с помощью наблюдателя  $\hat{\omega}(t)$  и график абсолютной погрешности оценки скорости ε(t) при увеличении эквивалентного момента инерции Ј на 20 %
- Fig. 13. Transient responses of PMSM rotor speed  $\omega(t)$  and rotor speed estimation from observer  $\hat{\omega}(t)$  and rotor speed estimation absolute  $\varepsilon(t)$  error graph with the inertia moment J increased by 20% of the nominal value



**Рис. 14.** Переходные характеристики момента сопротивления на валу СДПМ  $\hat{M}_{\rm C}(t)$  при изменяющейся нагрузке на валу при увеличении эквивалентного момента инерции J на 20 %

Fig. 14. Transient responses of PMSM load torque  $\hat{M}_{C}(t)$  with the inertia moment J increased by 20% of the nominal value

**Таблица 8.** Погрешности оценивания угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу СДПМ при увеличении эквивалентного момента инерции вала J на 20 %

Table 8.

8. Errors of rotor speed and load torque estimations in all static and dynamic operating modes with the inertia moment J increased by 20% of the nominal value

Режим работы/Operation mode	$t_{\scriptscriptstyle \mathrm{Hay}}$	$t_{ m конеч}$	Δω	$\sigma_{\omega}$	$\Delta M_{\rm C}$	$\sigma_{MC}$
	c/sec		%			
Пуск на холостом ходу/Idle start	0,0	0,093	0,003	0,02	-	-
Работа на холостом ходу/Idling	0,093	0,2	0,0001	-	-	-
Включение номинальной нагрузки/Rated load torque	0,2	0,231	0,034	0,036	7,3	14,6
Работа в номинальном режиме/Operation in nominal mode	0,231	0,4	0,036	-	0,36	-
Снижение нагрузки до 50 % относительно номинальной Load reduction up to 50% relative to nominal	0,4	0,405	0,013	0,03	38,8	34,6
Работа в режиме 50 % относительно номинальной нагрузки Operating at 50% relative to rated load	0,405	0,6	0,018	-	0,27	-
Увеличение нагрузки до 150 % относительно номинальной Load increase up to 150% relative to rated load	0,6	0,630	0,052	0,053	5,0	10,0
Работа в режиме 150 % относительно номинальной нагрузки Operating at 150% relative to rated load	0,630	0,8	0,055	-	0,34	-
Снижение нагрузки до 50 % относительно номинальной Load reduction up to 50% relative to nominal	0,8	0,827	0,021	0,028	14,2	30,2
Работа в режиме 50 % относительно номинальной нагрузки Operating at 50% relative to rated load	0,827	1,0	0,018	-	0,23	-

Как следует из анализа рис. 13, 14 и табл. 8, увеличение момента инерции СДПМ не приводит к изменению динамики оценки угловой скорости в процессе пуска двигателя, однако при изменении момента нагрузки на валу переходные процессы оценки угловой скорости сопровождаются незначительными колебаниями относительно эталонной траектории угловой скорости. Амплитуда колебаний оценки момента сопротивления на валу при увеличении эквивалентного момента инерции ниже, чем в случае изменения активного сопротивления, однако отработка эталонной траектории момента сопротивления наблюдателем характеризуется большим временем переходного процесса (рис. 14).

Относительная погрешность оценивания угловой скорости ротора при увеличении момента инерции незначительная и составляет в наибольшем случае 0,055 % в режиме 150 % относительно номинальной нагрузки (табл. 8). Наибольшая относительная погрешность оценки момента сопротивления составила 0,34 % в том же режиме. Максимальная интегральная погрешность оценки момента сопротивления интерильная погрешность оценки момента сопротивления до 50 % относительно номинальной.

## Заключение

Сокращение периодов откачки нефти при циклической эксплуатации ведет к сокращению межремонтного периода вследствие высоких значений пусковых токов и электромагнитного момента. Для реализации замкнутой системы векторного управления с контролем электромагнитных и электромеханических переходных процессов погружного электродвигателя предложен наблюдатель полного порядка угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу динамической системы «синхронный двигатель с постоянными магнитами». Исследование параметрической робастности наблюдателя при работе с изменяющейся нагрузкой на валу показало, что относительная погрешность оценивания угловой скорости ротора во всех режимах не превышает 5 %, что является допустимым в инженерной практике. Относительная погрешность оценки момента сопротивления на валу во всех случаях составила менее 1 %. Переходные процессы оценки момента сопротивления сопровождаются значительными по амплитуде колебаниями, влияющими на интегральную погрешность, рассчитанную за время переходного процесса.

С целью снижения влияния пульсационной составляющей оценки момента сопротивления на валу в переходных режимах в системе автоматического регулирования с обратной связью по моменту нагрузки предлагается использовать линейный фильтр-постфильтратор первого порядка.

Априорно задаваемые параметры схемы замещения настраиваемой модели наблюдателя могут значительно отличаться от фактических значений реальной динамической системы вследствие ошибок в расчетах рабочего режима или изменения текущих условий эксплуатации. Практическое использование наблюдателя в технологическом процессе скважинной добычи нефти требует разработки адаптивных динамических идентификаторов параметров схемы замещения объекта. Кроме того, для качественного подбора масштабирующих коэффициентов настраиваемой модели наблюдателя полного порядка необходимо проведение предварительных испытаний электродвигателя или математическое моделирование. Однако в инженерной практике, как правило, данные подходы оказываются недоступными. Альтернативным вариантом является автоматический подбор масштабирующих коэффициентов наблюдателя с помощью различных алгоритмов глобальной оптимизации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Карпюк А.В. Энергоэффективные УЭЦН с вентильными электродвигателями // Инженерная практика. 2017. № 5. С. 14–19.
- 2. Аптыкаев Г.А., Сулейманов А.Г. Интенсификация добычи и увеличение МРП скважин, оборудованных УЭЦН, методом КПР // Инженерная практика. 2011. № 4. С. 65–69.
- Калафат О.С. Применение кратковременного периодического режима работы установок электроцентробежных насосов на скважинах Горшковской площади Приобского месторождения // Проблемы геологии и освоения недр: труды XVIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск, 7–11 апреля 2014. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – Т. 2. – С. 92–94.
- Учет условий эксплуатации при проектировании периодических режимов работы скважины, оборудованных УЭЦН / В.Н. Ивановский, А.А. Сабиров, С.Б. Якимов, А.А. Клусов // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2013. – № 6. – С. 33–39.
- 5. Антипин М.Н. Результаты внедрения циклической эксплуатации УЭЦН в ОАО «Самотлорнефтегаз» // ПТНЖ «Инженерная практика». 2011. № 5. С. 74–80.
- 6. Abdullin A., Abdulin I., Sokolyanskaya Y. Short-time periodical well operation in LLC LUKOIL-West Siberia fields. Implementation experience and prospects for development // Society of Petroleum Engineers. – 2018. – P. 1–10.
- 7. Надежность погружных нефтяных насосов при периодической эксплуатации / Е.А. Лихачёва, В.Г. Островский, Н.А. Лыкова, А.Н. Мусинский, П.А. Байдаров // РКОНЕФТЬ. Профессионально о нефти. 2021. Т. 6. № 1. С. 54–58. DOI: 10.51890/2587-7399-2021-6-1-54-58.
- 8. Станции управления Электон-05. Руководство по эксплуатации. ЦТКД 388 РЭ. Версия 18.24 для асинхронного и вентильного двигателя. Радужный: ЗАО «Электон», 2017. 169 с.
- 9. Ершов М.С., Белоусенко И.В. Новые технологии и современное оборудование в электроэнергетике нефтегазовой промышленности. М.: Недра, 2007. 477 с.
- 10. Тагирова К.Ф., Нугаев И.Ф. Концептуальные основы автоматизации управления установками электроцентробежных насосов нефтедобывающих скважин // Мехатроника, автоматизация, управление, 2020. Т. 21. № 2. С. 102–109. DOI: 10.17587/mau.21.102-109.
- 11. Кладиев С.Н. Обзор и критический анализ современного состояния и путей совершенствования систем электропитания и автоматического управления установок электроцентробежных насосов в прерывистых режимах эксплуатации нефтяных скважин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 9. – С. 203–215. DOI: 10.18799/24131830/2023/8/4349.
- 12. Разработка наблюдателя полного порядка с оперативным мониторингом момента сопротивления для погружных асинхронных электродвигателей / А.С. Глазырин, С.Н. Кладиев, К.С. Афанасьев, В.В. Тимошкин, И.Г. Слепнёв, В.И. Полищук // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 2. С. 118–126.
- 13. Раков И.В., Глазырин А.С., Кладиев С.Н. Разработка и настройка наблюдателя полного порядка для электротехнического комплекса «кабельная линия асинхронный двигатель» // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2023. Т. 334. № 10. С. 219–231. DOI: 10.18799/24131830/2023/10/4440.
- 14. Разработка наблюдателя с оперативным мониторингом угловой скорости ротора и момента сопротивления на валу погружного асинхронного двигателя / А.С. Глазырин, С.С. Попов, Е.И. Попов, В.А. Копырин, Р.Н. Хамитов, А.А. Филипас, В.В. Тимошкин, Е.А. Беляускене, Ю.О. Кулеш, Е.В. Боловин, В.З. Ковалев, М.В. Денеко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 9. – С. 203–219. DOI: 10.18799/24131830/2024/9/4826.
- 15. Saihi L., Boutera A. Robust sensorless sliding mode control of PMSM with MRAS and Luenberger extended observer // 8th International on Modelling and Control. Algeria, Algiers, 2016. P. 174–179. DOI: 10.1109/ICMIC.2016.7804294.
- Robust sensorless sliding mode control with Luenberger observer design applied to permanent magnet synchronous motor / I. Bakhti, S. Chaouch, A. Makouf, T. Douadi // 5th International Conference on Systems and Control. – Marrakesh, Morocco, 2016. – P. 204–210. DOI: 10.1109/ICoSC.2016.7507051.
- 17. Single-sensor-based three-phase permanent-magnet synchronous motor drive system with Luenberger observers for motor line current reconstruction / B. Hafez, A. Abdel-Khalik, A.M. Massoud, S. Ahmed, R.D. Lorenz // IEEE Transactions on Industry Applications. 2014. Vol. 50. Iss. 4. P. 2602–2613. DOI: 10.1109/TIA.2013.2296625.
- Teta P., Konate A., Asseu O. Robust extended kalman filter for speed-sensorless control of a linearized and decoupled PMSM drive // Engineering. – 2015. – Vol. 7. – P. 691–699. DOI: 10.4236/eng.2015.710060.
- 19. Dilys J., Stankevic V., Luksza K. Implementation of extended Kalman filter with optimized execution time for sensorless control of a PMSM using ARM cortex-ME microcontroller // Energies, 2021. Vol. 14. P. 1–16. DOI: 10.3390/en14123491.
- 20. Design and PIL test of extended Kalman filter for PMSM field oriented control / M. Megrini, A. Gaga, Y. Mehdaoui, J. Khyat // Results in Engineering, 2024. – Vol. 24. – P. 1–7. DOI: 10.1016/j.rineng.2024.102843.
- Tan L.N., Cong T.P., Cong D.P. Neural network observers and sensorless robust optimal control for partially unknown PMSM with disturbances and saturating voltages // IEEE Transactions on Power Electronics. 2021. Vol. 36. Iss. 10. P. 12045–12056. DOI: 10.1109/TPEL.2021.3071465.
- 22. Neural network dynamic surface position control of n-joint robot driven by PMSM with unknown load observer / Q. Yang, H. Yu, X. Meng, Y. Shang // IET Control Theory & Applications. 2022. Vol. 16. P. 1208–1226. DOI: 10.1049/cth2.12297.
- 23. Zhuo S., Li Y., Tong S. Finite-time adaptive neural network event-triggered output feedback control for PMSMs // Neurocomputing. 2023. Vol. 533. P. 10–21. DOI: 10.1016/j.neucom.2023.02.039.
- 24. Observer-based finite-time adaptive neural network control for PMSM with state constraints / S. Zhou, S. Sui, Y. Li, S. Tong // Neural Computing and Applications. 2022. Vol. 35. P. 6635–6645. DOI: 10.1007/s00521-022-08050-2.

- 25. Сипайлов Г.А., Кононенко Е.В., Хорьков В.А. Электрические машины (специальный курс). М.: Высшая школа, 1987. 287 с.
- 26. Костарев Н.А., Труфанова Н.М. Применение численного моделирования для анализа эффективности греющего кабеля при добыче высоковязкой нефти // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2023. Т. 334. № 2. С. 99–110. DOI: 10.18799/24131830/2023/2/3776.
- 27. Оптимизация порядка редуцированной динамической модели ненагруженного нефтепогружного кабеля на основе аппроксимации амплитудно-частотной характеристики / А.С. Глазырин, Ю.Н. Исаев, С.Н. Кладиев, А.П. Леонов, И.В. Раков, С.В. Колесников, С.В. Ланграф, А.А. Филипас, В.А. Копырин, Р.Н. Хамитов, В.З. Ковалев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 9. С. 154–167. DOI: 10.18799/24131830/2021/9/3365.
- 28. Виноградов А.Б. Векторное управление электроприводами переменного тока. Иваново: ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», 2008. 298 с.
- 29. Курносов Д.А. Развитие теории и принципов векторного управления вентильным электроприводом на базе синхронного двигателя с возбуждением от постоянных магнитов: дис. ... д-ра техн. наук. Челябинск, 2018. 220 с.
- 30. Пантелеев А.В., Метлицкая Д.В., Алешина Е.А. Методы глобальной оптимизации. Метаэвристические стратегии и алгоритмы. М.: Вузовская книга, 2013. 244 с.
- EIS equivalent circuit model prediction using interpretable machine learning and parameter identification using global optimization algorithms / Z. Zhao, Y. Zou, P. Liu, Z. Lai, L. Wen, Y. Jin // Electrochimica Acta. 2022. Vol. 418. P. 1–15. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140350.
- 32. Александров А.Г. Оптимальные и адаптивные системы. М.: Высшая школа, 1989. 263 с.
- 33. Нос О.В., Пудкова Т.В., Нос Н.И. Синтез наблюдателя электродвижущей силы вращения синхронного двигателя с возбуждением от постоянных магнитов с переключаемой структурой и самонастраивающимися подсистемами фильтрации и оценки углового положения // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2024. – Т. 24. – № 3. – С. 415–423. DOI: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-415-423.
- 34. Ye S. A novel fuzzy flux sliding-mode observer for the sensorless speed and position tracking of PMSMs // Optik. 2018. Vol. 171. P. 319–325. DOI: 10.1016/j.ijleo.2018.06.074.
- 35. Lin S., Zhang W. An adaptive sliding-mode observer with a tangent function-based PLL structure for position sensorless PMSM drives // International Journal of Electrical Power & Energy Systems. 2017. Vol. 88. P. 64–74. DOI: 10.1016/j.ijepes.2016.12.006.

## Информация об авторах

Александр Савельевич Глазырин, доктор технических наук, профессор отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; профессор Политехнической школы Югорского государственного университета, Россия, 628012, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16; asglazyrin@tpu.ru

**Евгений Игоревич Попов**, ассистент кафедры электроэнергетики Тюменского индустриального университета, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38; popovei72@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-2088-4280

**Владимир Анатольевич Копырин**, кандидат технических наук, доцент кафедры электроэнергетики Тюменского индустриального университета, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38; kopyrinva@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-7515-4018

**Семен Семенович Попов**, аспирант отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; инженер-программист ООО «НПФ Мехатроника-Про», Россия, г. Томск, пр. Фрунзе, 119е; ssp14@tpu.ru; https://orcid.org/0009-0004-4139-8032

**Евгений Владимирович Боловин**, кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; инженер-программист ООО ИНТ АО «ЭлеСи», Россия, 634021, г. Томск, ул. Алтайская, 161А; orange@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0002-8483-8999

Владимир Захарович Ковалев, доктор технических наук, профессор Политехнической школы Югорского государственного университета, Россия, 628012, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16; профессор отделения автоматизации и робототехники Инженерной школы информационных технологий и робототехники Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; vz\_kovalev@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-4512-6868

**Рустам Нуриманович Хамитов**, доктор технических наук, профессор кафедры электроэнергетики Тюменского индустриального университета, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38; профессор кафедры электрической техники Энергетического института, Омский государственный технический университет, Россия, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11; apple\_27@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-9876-5471 Вадим Владимирович Тимошкин, кандидат технических наук, доцент отделения автоматизации и робототехники Инженерной школы информационных технологий и робототехники Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; timoshkinvv@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0001-5116-5508

Поступила в редакцию: 10.09.2024 Поступила после рецензирования: 14.10.2024 Принята к публикации: 28.10.2024

# REFERENCES

- 1. Karpyuk A.V. Energy-efficient ESPs with valve electric motors. Engineering practice, 2017, no. 5, pp. 14–19. (In Russ.)
- 2. Aptykaev G.A., Suleymanov A.G. Intensification of production and increase of IRP of wells equipped with ESP, by the STPO method. *Engineering practice*, 2011, no. 4, pp. 65–69. (In Russ.)
- 3. Kalafat O.S. Application of short-term periodic operation mode of electric centrifugal pump units at wells of the Gorshkovskaya area of the Priobskoye field. *Problems of Geology and Development of Subsoil. Proceedings of the XVIII International Symposium named after Academician M.A. Usov of Students and Young Scientists.* Tomsk, April, 7–11, 2014. Tomsk, TPU Publ. house, 2014. Vol. 2, pp. 92–94. (In Russ.)
- Ivanovsky V.N., Sabirov A.A., Yakimov S.B., Klusov A.A. Accounting for operating conditions in the design of periodic operating modes of wells equipped with ESP. *Equipment and technologies for the oil and gas complex*, 2013, no. 6, pp. 33–39. (In Russ.)
- 5. Antipin M.N. Results of the introduction of cyclic operation of ESPs in OJSC Samotlorneftegaz. *Engineering Practice*, 2011, no. 5, pp. 74–80. (In Russ.)
- 6. Abdullin A., Abdulin I., Sokolyanskaya Y. Short-time periodical well operation in LLC LUKOIL-West Siberia fields. Implementation experience and prospects for development. *Society of Petroleum Engineers*, 2018, pp. 1–10.
- Likhacheva E.A., Ostrovskiy V.G., Lykova N.A., Musinskiy A.N., Baidarov P.A. Oil submersible pumps reliability during cyclic operation. PROneft. *Professionally about oil*, 2021, vol. 6 (1), pp. 54–58. (In Russ.) DOI: 10.51890/2587-7399-2021-6-1-54-58.
- 8. Control stations Elekton-05. Operation manual. CTCD 388 RE. Version 18.24 for asynchronous and valve motor. Raduzhny, JSC «Eleckton» Publ., 2017. 169 p. (In Russ.)
- 9. Ershov M.S., Belousenko I.V. *New technologies and modern equipment in the electric power industry of the oil and gas industry*. Moscow, Nedra Publ., 2007. 477 p. (In Russ.)
- 10. Tagirova K.F., Nugaev I.F. Actual tasks of oil-wells electric submersible pump control automation. *Mekhatronika, Avtomatizatsiya, Upravlenie*, 2020, vol. 21, no. 2, pp. 102–109. (In Russ.) DOI: 10.17587/mau.21.102-109.
- 11. Kladiev S.N. Review and critical analysis of the current state and ways of developing the technological process of oil production by an electric drive in intermittent modes of operation of low- and medium-rate wells. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 334, no. 8. pp. 220–231. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2023/8/4349.
- 12. Glazyrin A.S., Kladiev S.N., Afanasiev K.S., Timoshkin V.V., Slepnev I.G., Polishchuk V.I., Halasz S. Design of full order observer with real time monitoring of load torque for submersible induction motors. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 2, pp. 118–126. (In Russ.)
- Rakov I.V., Glazyrin A.S., Kladiev S.N. Development and configuration of a full-order observer for «cable line induction motor» electrical complex. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 10, pp. 219–231. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2023/10/4440.
- Glazyrin A.S., Popov S.S., Popov E.I., Kopyrin V.A., Khamitov R.N., Filipas A.A., Timoshkin V.V., Beliauskene E.A., Kulesh Yu.O., Bolovin E.V., Kovalev V.Z., Deneko M.V. Desing of an observer with real time monitoring speed and load torque for submersible induction motors. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 9, pp. 203–219. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2024/9/4826.
- 15. Saihi L., Boutera A. Robust sensorless sliding mode control of PMSM with MRAS and Luenberger extended observer. 8<sup>th</sup> International on Modelling and Control. Algeria, Algiers, 2016. pp. 174–179. DOI: 10.1109/ICMIC.2016.7804294.
- Bakhti I., Chaouch S., Makoug A., Douadi T. Robust sensorless sliding mode control with Luenberger observer design applied to permanent magnet synchronous motor. 5<sup>th</sup> International Conference on Systems and Control. Marrakesh, Morocco, 2016. pp. 204–210. DOI: 10.1109/ICoSC.2016.7507051.
- 17. Hafez B., Abdel-Khalik A., Massoud A.M., Ahmed S., Lorenz R.D. Single-sensor-based three-phase permanent-magnet synchronous motor drive system with Luenberger observers for motor line current reconstruction. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2014, vol. 50, Iss. 4, pp. 2602–2613. DOI: 10.1109/TIA.2013.2296625.
- 18. Teta P., Konate A., Asseu O. A robust extended Kalman filter for speed-sensorless control of a linearized and decoupled PMSM drive. *Engineering*, 2015, vol. 7, pp. 691–699. DOI: 10.4236/eng.2015.710060.
- Dilys J., Stankevic V., Luksza K. Implementation of extended Kalman filter with optimized execution time for sensorless control of a PMSM using ARM cortex-ME microcontroller. *Energies*, 2021, vol. 14, pp. 1–16. DOI: 10.3390/en14123491.
- Megrini M., Gaga A., Mehdaoui Y., Khyat J. Design and PIL test of extended Kalman filter for PMSM field-oriented control. *Results in Engineering*, 2024, vol. 24, pp. 1–7. DOI: 10.1016/j.rineng.2024.102843.
- 21. Tan L.N., Cong T.P., Cong D.P. Neural network observers and sensorless robust optimal control for partially unknown PMSM with disturbances and saturating voltages. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2021, vol. 36, Iss. 10, pp. 12045–12056. DOI: 10.1109/TPEL.2021.3071465.
- 22. Yang Q., Yu H., Meng X., Shang Y. Neural network dynamic surface position control of n-joint robot driven by PMSM with unknown load observer. *IET Control Theory & Applications*, 2022, vol. 16, pp. 1208–1226. DOI: 10.1049/cth2.12297.

- 23. Zhuo S., Li Y., Tong S. Finite-time adaptive neural network event-triggered output feedback control for PMSMs. *Neurocomputing*, 2023, vol. 533, pp. 10–21. DOI: 10.1016/j.neucom.2023.02.039.
- 24. Zhou S., Sui S., Li Y., Tong S. Observer-based finite-time adaptive neural network control for PMSM with state constraints. *Neural Computing and Applications*, 2022, vol. 35, pp. 6635–6645. DOI: 10.1007/s00521-022-08050-2.
- 25. Sipaylov G.A., Kononenko E.V., Khorkov V.A. *Electric machines (Special course)*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1987. 287 p. (In Russ.)
- 26. Kostarev N.A., Trufanova N.M., Numerical simulation application to analyzing heating cable efficiency during mining high viscous oil. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 2, pp. 99–110. (In Russ.). DOI: 10.18799/24131830/2023/2/3776.
- Glazyrin A.S., Isaev Yu.N., Kladiev S.N., Leonov A.P., Rakov I.V., Kolesnikov S.V., Langraf S.V., Filipas A.A., Kopyrin V.A., Khamitov R.N., Kovalev V.Z. Unloaded oil-submersible cable reduced dynamic model order optimization based on the frequency response approximation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 9, pp. 154–167. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2021/9/3365.
- 28. Vinogradov A.B. Induction motors vector control. Ivanovo, V.I. Lenin Ivanovo State Energy University Publ., 2008. 298 p. (In Russ.)
- 29. Kurnosov D.A. Development of theory and principles of vector control of brushless electric drive based on permanent magnet synchronous motor. Dr. Diss. Chelyabinsk, 2018. 220 p. (In Russ.)
- 30. Panteleev A.V., Metlitskaya D.V., Aleshina E.A. *Global optimization methods. Metaheuristic methods and algorithms*. Moscow, Vuzovskaya kniga Publ., 2013. 244 p. (In Russ.)
- Zhao Z., Zou Y., Liu P., Lai Z., Wen L., Jin Y. EIS equivalent circuit model prediction using interpretable machine learning and parameter identification using global optimization algorithms. *Electrochimica Acta*, 2022, vol. 418, pp. 1–15. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140350.
- 32. Aleksandrov A.G. Optimal and adaptive systems. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1989. 263 p. (In Russ.)
- 33. Nos O.V., Pudkova T.V., Nos N.I. The sliding-mode observer for PMSM field-oriented sensorless control with adaptive filter and PLL. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 415–423. (In Russ.). DOI: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-415-423.
- 34. Ye S. A novel fuzzy flux sliding-mode observer for the sensorless speed and position tracking of PMSMs. *Optik*, 2018, vol. 171, pp. 319–325. DOI: 10.1016/j.ijleo.2018.06.074
- 35. Lin S., Zhang W. An adaptive sliding-mode observer with a tangent function-based PLL structure for position sensorless PMSM drives. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 2017, vol. 88, pp. 64–74. DOI: 10.1016/j.ijepes.2016.12.006.

## Information about the authors

**Alexander S. Glazyrin**, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; Professor, Yugra State University, 16, Chekhov street, Khanty-Mansiysk, 628012, Russian Federation; asglazyrin@tpu.ru

**Evgeniy I. Popov**, Assistant, Industrial University of Tyumen, 38, Volodarsky street, Tyumen, 625000, Russian Federation, popovei72@mail.ru. https://orcid.org/0000-0003-2088-4280

**Vladimir A. Kopyrin**, Cand. Sc., Associate Professor, Industrial University of Tyumen, 38, Volodarsky street, Tyumen, 625000, Russian Federation; kopyrinva@gmail.com. https://orcid.org/0000-0002-7515-4018

**Semen S. Popov**, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; Software Engineer «NPF Mechatronica-Pro» LTD, 119e, Frunze avenue, Tomsk, 634513, Russian Federation; ssp14@tpu.ru. https://orcid.org/0009-0004-4139-8032

**Evgeniy V. Bolovin**, Cand. Sc., Associate Professor National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; Software Engineer, LLC «INT» of JSC «EleSy», 161A, Altaiskaya street, Tomsk, 634021, Russian Federation; orange@tpu.ru. https://orcid.org/0000-0002-8483-8999

**Vladimir Z. Kovalev,** Dr. Sc., Professor, Yugra State University, 16, Chekhov street, Khanty-Mansiysk, 628012, Russian Federation; Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; vz\_kovalev@mail.ru. https://orcid.org/0000-0002-4512-6868

**Rustam N. Khamitov**, Dr. Sc., Professor, Industrial University of Tyumen, 38, Volodarsky street, Tyumen, 625000, Russian Federation; Professor, Omsk State Technical University, 11, Mira avenue, Omsk, 644050, Russian Federation; apple\_27@mail.ru. https://orcid.org/0000-0001-9876-5471

**Vadim V. Timoshkin**, Cand. Sc, Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; timoshkinvv@tpu.ru. https://orcid.org/0000-0001-5116-5508

Received: 10.09.2024 Revised: 14.10.2024 Accepted: 28.10.2024

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 27.11.2024. Дата выхода журнала: 29.11.2024. Формат 60х84/8 (А4). Бумага «Снегурочка». Печать XEROX. Усл. печ. л. 30,01. Уч.-изд. л. 27,14. Заказ 406-24. Тираж 500 экз. Цена свободная.



Адрес учредителя, редакции, издателя, типографии: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.



