



ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ

**Том 335, № 7, 2024
Издается с 1903 г.**

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

**Volume 335, no. 7, 2024
Published since 1903**



**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

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

**ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ**

Том 335, № 7, 2024

Издательство
Томского политехнического университета
2024

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Семилетов И.П., гл. редактор, д-р геогр. наук (Россия)
Остальд Р.В., канд. хим. наук (Россия)
Савичев О.Г., д-р геогр. наук (Россия)
Покровский О.С., канд. геол.-минерал. наук (Франция)
Старостенко В.И., д-р физ.-мат. наук (Украина)
Контарович А.Э., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Белозеров В.Б., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Никитенков Н.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Силкин В.М., д-р физ.-мат. наук (Испания)
Коротеев Ю.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Уленев О.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Борисов А.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Коршунов А.В., д-р хим. наук (Россия)
Пестряков А.Н., д-р хим. наук (Россия)
Тойпель У., Dsc (Германия)
Джин-Чун Ким, Dsc (Южная Корея)
Заворин А.С., д-р техн. наук (Россия)
Ханьялич К., Dsc (Нидерланды)
Маркович Д.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Алексеев С.В., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Воропай Н.И., д-р техн. наук (Россия)
Кочегуров А.И., канд. техн. наук (Россия)
Руи Д., PhD (Португалия)
Зиатдинов Р.А., канд. физ.-мат. наук (Южная Корея)
Спицын В.Г., д-р техн. наук (Россия)
Муравьев С.В., д-р техн. наук (Россия)
Пойлов В.З., д-р техн. наук (Россия)
Лотов В.А., д-р техн. наук (Россия)
Софронов В.Л., д-р хим. наук (Россия)
Бузник В.М., д-р хим. наук (Россия)
Захаров Ю.А., д-р хим. наук (Россия)
Антипенко В.Р., д-р хим. наук (Россия)
Голик В.И., д-р техн. наук (Россия)
Абуталипова Е.М., д-р техн. наук (Россия)
Полищук В.И., д-р техн. наук (Россия)
Хамитов Р.Н., д-р техн. наук (Россия)
Зюев А.М., д-р техн. наук (Россия)
Третьяк А.Я., д-р техн. наук (Россия)
Арбузов С.И., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Ковалев В.З., д-р техн. наук (Россия)
Романенко С.В., д-р хим. наук (Россия)
Кириянова Л.Г., канд. филос. наук (Россия)
Строкова Л.А., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Мазуров А.К., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
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 Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций – Свидетельство ПИ № ФС 77-65008 от 04.03.2016 г.

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

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

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

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

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

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

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

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

Окончательное решение по публикации статьи принимает главный редактор журнала.

Все материалы размещаются в журнале на бесплатной основе.

Журнал издается ежемесячно.

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



**TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY**

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

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

Volume 335, № 7, 2024

EDITORIAL BOARD

Semiletov I.P., editor in chief, Dr. Sc. (Russia)
Ostvald R.V., Cand. Sc. (Russia)
Savichev O.G., Dr. Sc. (Russia)
Pokrovsky O.S., Cand. Sc. (France)
Starostenko V.I., Dr. Sc. (Ukraine)
Kontorovich A.E., Dr. Sc. (Russia)
Belozarov V.B., Dr. Sc. (Russia)
Nikitenkov N.N., Dr. Sc. (Russia)
Silkin V.M., PhD (Spain)
Koroteev Yu.M., Dr. Sc. (Russia)
Ulenekov O.N., Dr. Sc. (Russia)
Borisov A.M., Dr. Sc. (Russia)
Korshunov A.V., Dr. Sc. (Russia)
Pestryakov A.N., Dr. Sc. (Russia)
Teipel U., Dsc (Germany)
Jin-Chun Kim, Dsc (South Korea)
Zavorin A.S., Dr. Sc. (Russia)
Hanjalic K., Dsc (Netherlands)
Markovich D.M., Dr. Sc. (Russia)
Aleksenko S.V., Dr. Sc. (Russia)
Voropai N.I., Dr. Sc. (Russia)
Kochegurov A.I., Cand. Sc. (Russia)
Rui D., PhD (Portugal)
Ziatdinov R.A., Cand. Sc. (South Korea)
Muravyov S.V., Dr. Sc. (Russia)
Spitsyn V.G., Dr. Sc. (Russia)
Poilov V.Z., Dr. Sc. (Russia)
Lotov V.A., Dr. Sc. (Russia)
Sofronov V.L., Dr. Sc. (Russia)
Bouznik V.M., Dr. Sc. (Russia)
Zakharov Yu.A., Dr. Sc. (Russia)
Antipenko V.R., Dr. Sc. (Russia)
Golik V.I., Dr. Sc. (Russia)
Abutalipova E.M., Dr. Sc. (Russia)
Polishchuk V.I., Dr. Sc. (Russia)
Khamitov R.N., Dr. Sc. (Russia)
Zyuzev A.M., Dr. Sc. (Russia)
Tretiak A.Ya., Dr. Sc. (Russia)
Arbuzov S.I., Dr. Sc. (Russia)
Kovalev V.Z., Dr. Sc. (Russia)
Romanenko S.V., Dr. Sc. (Russia)
Kiryanova L.G., Cand. Sc. (Russia)
Strokov 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 RF Ministry of Press, Broadcasting and Mass Communicationss).

ISSN (print) – 2500-1019

ISSN (on-line) – 2413-1830

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

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

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

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

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

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

The publication of manuscripts is free of charge.

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

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

- Дробление капель водоугольного топлива в потоке воздуха**
Сыродой С.В., Замалтдинов Р.Р.,
Познахареv А.С., Акимов В.С.
- Распространенность редкоземельных элементов в природных водах г. Ханты-Мансийска**
Романова Т.И., Коротков М.Г., Коржов Ю.В.
- Формирование наноразмерных силицидов меди в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы**
Никитин Д.С., Насырбаев А.Р., Шаненков И.И.,
Вымпина Ю.Н., Сивков А.А., Орлова Е.Г.
- Энергетический потенциал использования биомассы растительного и животного происхождения применительно к процессу ее термической переработки**
Астафьев А.В., Ибраева К.Т.,
Димитрюк И.Д., Арбузова Е.А.
- Влияние концентрации угольной суспензии и температуры газовой среды на процессы соударения капель жидкостей**
Исламова А.Г., Ткаченко П.П., Шуляев С.А.
- Влияние древесной биомассы в составе водоугольных суспензий на их транспортировку и сжигание**
Малышев Д.Ю., Косторева Ж.А., Тамашевич М.С.
- Оценка возможности поиска подземных вод методом электротомографии по данным численного моделирования в условиях, осложненных многолетнемерзлыми породами (на примере территории восточной части Республики Бурятия)**
Лазурченко А.В., Шойхонова Т.С.,
Шкиря М.С., Белова А.Ю., Терешкин С.А.
- Учет капиллярного скачка давления в насыщенной пористой среде для более корректного подсчета запасов углеводородов**
Райковский М.И., Демьянов А.Ю.,
Динариев О.Ю., Руденко Д.В.
- Техногенные месторождения золота Забайкальского края**
Абрамов Б.Н.
- Влияние атмосферы и биологической деятельности на формирование сульфидов архейского колчеданного Центрально-Вожминского месторождения (Карелия)**
Высоцкий С.В., Веливецкая Т.А.,
Игнатьев А.В., Асеева А.В.
- Формы нахождения вольфрама в углях (обзор)**
Арбузов С.И., Торопов А.С., Ильенок С.С., Иванов В.П.,
Холодов А.С., Зарубина Н.В., Иванов В.В.
- Lithium capacity of Kazakhstan mineral resource base**
Absametov M.K., Boyarko G.Yu., Dutova E.M.,
Bolsunovskaya L.M., Itemen N.M., Chenzybaev D.B.
- Математические модели и алгоритмы для проектирования магистрального трубопровода транспортировки георесурсов**
Токтошов Г.И., Мигов Д.А.
- Fragmentation of water-coal fuel droplets in the air flow**
Syrodoy S.V., Zamaltdinov R.R.,
Poznakharev A.S., Akimov V.S.
- Prevalence of rare earth elements in natural waters of Khanty-Mansiysk**
Romanova T.I., Korotkov M.G., Korzhov Yu.V.
- Formation of nanosized copper silicides in a high-speed electric discharge plasma jet**
Nikitin D.S., Nassyrbayev A.R., Shanenkov I.I.,
Vympina Yu.N., Sivkov A.A., Orlova E.G.
- Energy potential of using plant and animal biomass in relation to its thermal processing**
Astafiev A.V., Ibraeva K.T.,
Dimitryuk I.D., Arbuzova E.A.
- Effect of coal suspension concentration and gas-air medium temperature on liquid droplets collisions**
Islamova A.G., Tkachenko P.P., Shulyaev S.A.
- Impact of woody biomass in the composition of coal-water suspensions on their transportation and combustion**
Malyshev D.Yu., Kostoreva Zh.A., Tamashevich M.S.
- Evaluation of the possibility of searching for groundwater using electrical resistivity tomography based on the data of numerical modelling in complicated permafrost conditions (the case of the territory in the eastern part of the Republic of Buryatia)**
Lazurchenko A.V., Shoikhonova T.S.,
Shkiria M.S., Belova A.Yu., Tereshkin S.A.
- Accounting for a capillary pressure jump in a saturated porous medium for a more correct calculation of hydrocarbon reserves**
Raikovskiy M.I., Demyanov A.Yu.,
Dinariyev O.Yu., Rudenko D.V.
- Technogenic gold deposits of the Trans-Baikal Territory**
Abramov B.N.
- Atmosphere and biological impact during sulfide formation in the Archean Central-Vozhma sulfide deposit (Karelia)**
Vysotskiy S.V., Velivetskaya T.A.,
Ignatiev A.V., Aseeva A.V.
- Modes of occurrence of tungsten in coals: a review**
Arbuzov S.I., Toropov A.S., Ilenok S.S., Ivanov V.P.,
Kholodov A.S., Zarubina N.V., Ivanov V.V.
- Литиевый потенциал минерально-сырьевой базы Республики Казахстан**
Абсаметов М.К., Боярко Г.Ю., Дутова Е.М.,
Болсуновская Л.М., Итемен Н.М., Ченсизбаев Д.Б.
- Mathematical models and algorithms for designing main pipeline for transporting georesources**
Toktoshov G.Y., Migov D.A.

- | | |
|---|---|
| <p>Физико-механические свойства керамики на основе ZrN-ZrO₂, полученной методом искрового плазменного спекания
 Кузьменко Е.Д., Матренин С.В., Насырбаев А.Р.</p> | <p>166 Physical and mechanical properties of ceramics based on ZrN-ZrO₂ obtained by spark plasma sintering method
 Kuzmenko E.D., Matrenin S.V., Nassyrbayev A.R.</p> |
| <p>Численное моделирование нестационарного режима работы установки погружного горения
 Демин В.А., Костыря А.В.</p> | <p>174 Numerical simulation of non-stationary regime of a submerged combustion setup operation
 Demin V.A., Kostyrya A.V.</p> |
| <p>Совершенствование методов расчета эквивалентного напора эжекторных установок в горных выработках большого сечения
 Семин М.А., Мальцев С.В., Родионов В.А.</p> | <p>185 Improving methods for calculating the equivalent pressure of jet fans in large-section mine workings
 Semin M.A., Maltsev S.V., Rodionov V.A.</p> |
| <p>Характеристики гранулированного активированного угля из смеси отходов растительного сырья
 Сафин Р.Г., Сотников В.Г.</p> | <p>196 Characteristics of granulated activated carbon from a mixture of plant raw material waste
 Safin R.G., Sotnikov V.G.</p> |
| <p>Система мониторинга теплopotребления зданий
 Колосов М.В., Липовка А.Ю., Липовка Ю.Л.</p> | <p>206 System for monitoring building heat consumption
 Kolosov M.V., Lipovka A.Yu., Lipovka Yu.L.</p> |
| <p>Противотурбулентная эффективность растворов нефтерастворимых полимеров и коллоидных систем при течении в цилиндрическом канале
 Манжай В.Н.</p> | <p>221 Anti-turbulent efficiency of oil-soluble polymer solutions and colloid systems flowing through cylindrical channel
 Manzhay V.N.</p> |

УДК 662.74
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4615
Шифр специальности ВАК: 01.02.05

Дробление капель водоугольного топлива в потоке воздуха

С.В. Сыродой✉, Р.Р. Замалтдинов, А.С. Познахарев, В.С. Акимов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉ssyrodoy@yandex.ru

Аннотация. Актуальность. Анализ современного состояния глобальной энергетической повестки показывает, что проблема антропогенного воздействия на атмосферу планеты объектами теплоэнергетики является одной из самых главных для человечества. В то же время рост потребления электроэнергии стимулирует к введению все новых электрогенерирующих мощностей. Долгое время считалось, что решением этой проблемы является масштабное внедрение нетрадиционных возобновляемых источников энергии (ветрогенераторов и солнечных батарей) в общий баланс электрогенерации. Однако сейчас уже становится очевидно, что возобновляемые источники энергии не могут полностью покрыть все потребности в электроэнергии. Последнее создает стимулы для введения в эксплуатацию новых тепловых электростанций, работающих, как правило, на угольном топливе. Но основная проблема угольной энергетики – ее антропогенное воздействие – до сих пор остается нерешенной. Такая ситуация создает предпосылки для разработки новых «чистых» угольных технологий с полным циклом секвестрирования продуктов сгорания. Одной из наиболее перспективных технологий сжигания угля с низким уровнем выбросов является сжигание угля в составе водоугольного топлива. Однако технология водоугольного топлива имеет ряд недостатков. Один из наиболее существенных – высокие задержки зажигания типичных (с характерным размером 3–5 мм) капель водоугольного топлива. Одним из самых перспективных методов решения этой проблемы является распыление водоугольного топлива в ультрадисперсном состоянии (с характерным размером капель 0,1–1 мм). **Цель.** Экспериментальное исследование условий и характеристик дробления капель водоугольного топлива в высокоскоростном потоке воздуха. **Объект.** Водоугольное топливо, приготовленное на основе угля марки Т. **Метод.** Для установления основных характеристик и условий процесса диспергирования капель водоугольного топлива использовался специальный экспериментальный стенд. **Результаты** экспериментальных исследований показывают, что для стабильного дробления типичных капель водоугольного топлива скорость последних (в процессе распыления) должна быть не менее 40 м/с.

Ключевые слова: водоугольное топливо, капля, дробление, сопло, число Вебера

Благодарности: Исследование выполнено за счет грантов РФФИ (проект № 23-79-10092).

Для цитирования: Дробление капель водоугольного топлива в потоке воздуха / С.В. Сыродой, Р.Р. Замалтдинов, А.С. Познахарев, В.С. Акимов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 7–19. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4615

UDC 662.74
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4615

Fragmentation of water-coal fuel droplets in the air flow

S.V. Syrodoy✉, R.R. Zamaltdinov, A.S. Poznakharev, V.S. Akimov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉ssyrodoy@yandex.ru

Abstract. Relevance. An analysis of the current state of the global energy agenda shows that the problem of anthropogenic impact on the planet's atmosphere by thermal energy facilities is one of the most important for humanity. At the same time, the growth in electricity consumption stimulates the introduction of ever new power generating capacities. For a long time, it was believed that the solution to this problem was the large-scale introduction of non-traditional renewable energy sources

(wind generators and solar panels) into the overall balance of electricity generation. However, it is now becoming obvious that renewable energy sources cannot fully cover all electricity needs. The latter creates incentives for the commissioning of new thermal power plants, usually operating on coal fuel. But the main problem of coal energy – its anthropogenic impact – still remains unresolved. This situation creates the prerequisites for the development of new “clean” coal technologies with a full cycle of sequestration of combustion products. One of the most promising technologies for burning coal with low emissions is coal combustion in the composition of coal-water fuel. However, coal-water fuel technology has a number of disadvantages. One of the most significant is the high ignition delays of typical (with a characteristic size of 3–5 mm) droplets of coal-water fuel. One of the most promising methods for solving this problem is spraying coal-water fuel in an ultra-fine state (with a characteristic droplet size of 0.1–1 mm). **Aim.** Experimental study of the conditions and characteristics of crushing droplets of coal-water fuel in a high-speed air flow. **Object.** Coal-water fuel prepared on the basis of lean coal. **Method.** Special experimental stand to establish the main characteristics and conditions of dispersion of coal-water fuel droplets. **Results.** The results of experimental studies show that for stable fragmentation of typical droplets of coal-water fuel, the speed of the latter (during the spraying process) must be at least 40 m/s.

Keywords: coal-water fuel, drop, fragmentation, nozzle, Weber number

Acknowledgements: The research was carried out due to the grant of the Russian Science Foundation (project № 23-79-10092).

For citation: Syrodoy S.V., Zamaltdinov R.R., Akimov V.S., Poznakharev A.S. Fragmentation of water-coal fuel droplets in the air flow. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 7–19. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4615

Введение

Перспективность внедрения водоугольного топлива (ВУТ) в общий баланс тепло- и электрогенерации обоснована уже достаточно давно (например, [1–3]). Показано (по результатам экспериментальных [4–6] и теоретических [7–9] исследований), что при сжигании ВУТ образуется значительно меньше оксидов серы и азота. Также, по результатам теоретических исследований [10], установлено, что эффективность передачи теплоты от топочной среды к внутритрубному теплоносителю при сжигании ВУТ выше по сравнению с процессами горения однородного угля. Но при всех преимуществах водоугольных технологий они имеют ряд значимых недостатков. Самым существенным из таковых считаются высокие задержки зажигания (до 15 секунд) типичных капель ВУТ [11, 12]. По результатам проведенных ранее экспериментальных исследований [13] установлено, что при распылении ВУТ образуются капли преимущественно с характерным размером от 1 до 3 мм. Задержки зажигания таких относительно крупных капель (даже при достаточно высоких температурах внешней среды $T_g \geq 1273$ K) составляют от 5 до 15 секунд (в зависимости от марки угля). На настоящее время разработаны [14] и продолжают разрабатываться [15] системы распыления ВУТ, позволяющие формировать мелкодисперсный (с характерным размером капель от 0,05 до 1 мм) поток капель ВУТ. Однако надежность таких систем не высока вследствие высокого эрозийного износа форсуночных аппаратов. Например, в [16] показано, что ресурс работы водоугольных форсунок котельных агрегатов Новосибирской ТЭЦ-5 не превышал 40 часов. Также можно отметить работу сотрудников института теплофизики СО РАН [17], в кото-

рой приведены экспериментальные данные о процессах распыления ВУТ пневматической форсункой в крупномасштабном энергетическом стенде (с тепловой мощностью 5 МВт).

Также можно отметить статью [18], в которой приведены результаты экспериментальных исследований процессов квазитеплового распыления ВУТ. Показано, что в результате распыления формируются капли ВУТ с характерным размером 100–200 мкм. Однако стоит сказать, что в [18] не указана длительность работы форсуночного устройства. Также в [18] не приведены значения характерных чисел Вебера капель ВУТ, формирующихся при распыле топлива. Аналогичные [18] результаты приведены в [19]. Надо сказать, что в [16–18] приведены результаты экспериментальных исследований процессов распыления ВУТ в условиях, когда продолжительности непрерывной работы ограничена 10 минутами. В реальной практике обеспечение такого ультратонкого распыления при долговременной (около года) непрерывной работе форсуночного аппарата пока невозможно. Последнее обусловлено существенным эрозийным износом соплового аппарата форсуночных устройств (среднее время работы форсунки не превышает 120 часов [20]). При этом необходимо отметить, что в работе [20] приведены экспериментальные данные для форсунки, выполненной из высокопрочной керамики ($Al_2O_3/(W,Ti)$). Вместе с тем, например, в статье [17] приведены результаты экспериментальных исследований процессов распыления ВУТ форсункой, выполненной из легированной стали аустенитного класса 12X18H10T, по которой на настоящее время нет точных данных о рабочем ресурсе (предельное время работы) форсуночных устройств, распыляющих высококонцентрирован-

ные (с долей угольной компоненты $\varphi \geq 0,5$) водоугольные суспензии. В такой ситуации неопределенности с ресурсом работы форсунок, выполненных из разных материалов, значимость экспериментальных данных о процессах распыления ВУТ приобретает еще большую актуальность. В этих условиях имеет смысл разработка новых технологий, позволяющих проводить бесконтактное (с поверхностью горелочного устройства) дробление относительно крупных капель ВУТ в потоке окислителя.

Но в настоящее время не создано технологий устойчивого аэродинамического дробления капель ВУТ (можно выделить лишь несколько примеров надежной эксплуатации водоугольных форсунок, например [21, 22]). Для разработки такой технологии необходимо знать характеристики и условия процесса дробления капли водоугольного топлива в потоке окислителя. Можно отметить ряд исследований [23–26]. Например, в [23] приведены результаты математического моделирования динамики трансформации капель водоугольной суспензии (ВУС) в потоке воздуха. Установлено, что на изменение формы капель существенное влияние, как и следовало ожидать, оказывают реологические характеристики. При численном моделировании [23] применяется метод, включающий моделирование больших вихрей (Large Eddy Simulation – LES), и сглаженный объем жидкости (Volume of fluid – VOF), которые использовались с динамической адаптивной сеткой. По результатам численного моделирования установлена «эффективная» вязкость, позволяющая описывать дробление капель ВУТ по аналогии с ньютоновской жидкостью.

Также можно отметить работу [24], в которой представлены результаты компьютерного моделирования процесса распада капель органического водоугольного топлива. Использовался метод VOF в сочетании с динамической адаптацией пространственной сетки. Установлены режимы разрушения капель в зависимости от числа Вебера. Также исследована структура течения воздуха в области аэродинамической тени капель.

В статье [25] приведены результаты математического моделирования процессов диспергирования капель гелеобразного керосинового топлива в потоке воздуха. При этом использовался метод VOF. По результатам численного моделирования установлены типичные формы деформирующихся в потоке капель топлива. Показано, что на формы капель определяющее влияние оказывает спектр вихрей, формирующихся в аэродинамическом следе капли.

Также можно отметить статью [26], в которой приведены результаты экспериментальных исследований процессов разрушения струи ВУТ, исте-

кающей из форсунки. При этом дробление струи осуществлялось в результате воздействия высокоскоростной струи воздуха, ориентированной в том же направлении, в котором распыляется топливо. В статье [27] приведены результаты экспериментальных исследований процессов дробления капель ВУТ высокоскоростным потоком воздуха, который подавался в направлении, перпендикулярном направлению движения капли. Выделены режимы дробления топливных капель. Но такой способ аэродинамического дробления в реальной практике трудно применим. Также стоит сказать, что достаточно сложно определить критические числа Вебера вследствие больших погрешностей в определении скоростей движения капли. При этом критические значения чисел Вебера являются важнейшей характеристикой, позволяющей определить условия процесса дробления капель топлива и, соответственно, конструкцию форсуночных устройств. Также надо отметить, что ранее не проводился анализ влияния концентрации топливной компоненты (угля) на характеристики и условия дробления капель ВУТ.

Цель данной работы – установление критических значений числа Вебера в потоке воздуха при движении капель ВУТ в одном направлении с потоком воздуха при варьировании фракционного состава топлива.

Методика проведения эксперимента **Методика подготовки топлива**

Подготовка ВУТ к экспериментам проводилась в соответствии с методикой [28]. На первом этапе крупнокусковой уголь марки Т (тощий – является одним из распространенных энергетических углей, использующихся в качестве основного топлива на тепловых электрических станциях) дробился в щековой дробилке до характерного размера $d=20$ мм. Затем угольная крошка загружалась в шаровую мельницу и измельчалась до пылевидного состояния (характерный размер частиц ≈ 90 мкм). В дальнейшем угольную пыль помещали на вибрационное сито с размером ячейки 90 мкм и просеивали. Фракция, оставшаяся на сите, повторно измельчалась в мельнице. После этого получившуюся угольную пыль смешивали с водой и доводили до гомогенного состояния в гомогенизаторе. С целью установления влияния фракционного состава на характеристики и условия дробления капель ВУТ массовое соотношение в системе уголь/вода варьировалось в достаточно широком диапазоне (от 0/100 до 55/45). В табл. 1 приведены основные характеристики компонентов топливной суспензии. Выбор приведенных выше концентраций угольной компоненты в ВУС обусловлен тем, что у угля Т (согласно данным [29]) в минеральной части со-

держится до 12 % CaO. Как известно [30], оксид кальция при соединении с водой может формировать прочные цементированные соединения. По этой причине выбор той или иной концентрации твердой топливной компоненты топлива в ВУТ является сложной задачей, требующей обоснования соответствующего соотношения твердой и жидкой фазы суспензии (по аналогии с задачей о выборе момента останова независимых испытаний [31]). Выбор значений ϕ (доли угольной компоненты топлива) зависит от индивидуальных свойств угля: гидрофобности/гидрофильности, пористости, состава минеральной и органической частей угля, теплоты сгорания, температуры горения и др.

Таблица 1. Основные характеристики компонентов ВУТ [32, 33]

Table 1. Main characteristics of coal-water fuel (CWF) components [32, 33]

Компонент Component	C_p , Дж кг · К	λ , Вт м · К	ρ , кг м ³	V_r , %	C_r , %	$\frac{Q_n^p}{D_{ж}}$ кг
Каменный уголь марки Т Lean coal	1342	0,122	962	17	91	$25,12 \cdot 10^6$
Вода/Water	4190	0,56	1000	–	–	–
ВУТ/CWF	2683	0,336	981	–	–	–

Экспериментальные исследования проводились на стенде, схема которого приведена на рис. 1, а. Основной частью экспериментального стенда явля-

ется плоское, специально спрофилированное сопло, сечение которого на входном участке составляло 350×40 мм, в выходном участке 40×40 мм. Длина соплового канала $L=180$ мм. Сопло рассчитывалось в соответствии с методикой, приведенной в [34]. На рис. 1, б приведена схема соплового канала. Противолежащие стенки сопла были выполнены из прочного стекла, с одной стороны которого устанавливался источник монохроматической плоской световой волны. С обратной стороны была установлена высокоскоростная видеокамера (Evercam 1000-32M с объективом Sigma AF 105mm f/2.8 EX DG OS HSM Macro). Сопловой канал через карман Рихтера подключался к центробежному вентилятору ВЦ5. Последний приводился в движение с помощью электродвигателя АДМ80И2У3 мощностью 2,2 кВт.

Капли ВУТ подавались вертикально через шприц, установленный на оси симметрии, в сопловый канал. Шприц был подключен к инфузионному шприцевому насосу Mindray BeneFusion SP3. Массовая скорость подачи суспензии составляла 150 мл/ч. С целью определения скорости потока на выходе из сопла устанавливалась трубка Пито, подключенная к дифференциальному микроманометру ЛТА-4. Скорость потока воздуха рассчитывалась по методике [35]. Капли ВУТ подавались в сопловый аппарат с использованием шприцевого насоса (рис. 1, а). Соответственно, объемный расход ВУТ составляет $G_{cwf}=150$ мл/ч. Объемный расход воздуха через сопло составляет $G_{air}=7,3$ м³/ч. Характерный размер капель ВУТ в экспериментах составлял $3 \pm 0,1$ мм (капли, отличавшиеся от заданного размера, в процессе эксперимента отбраковывались).

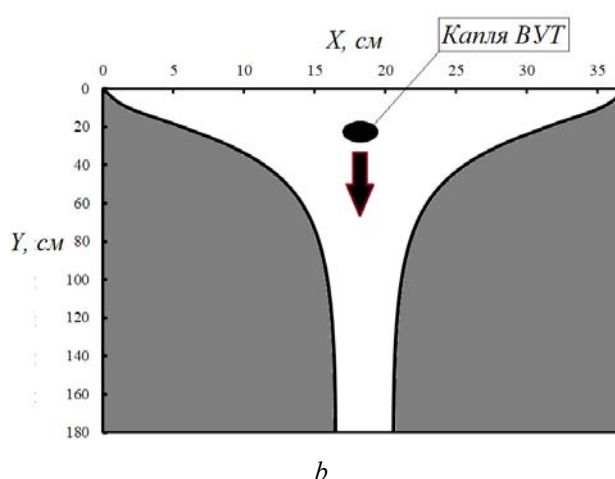
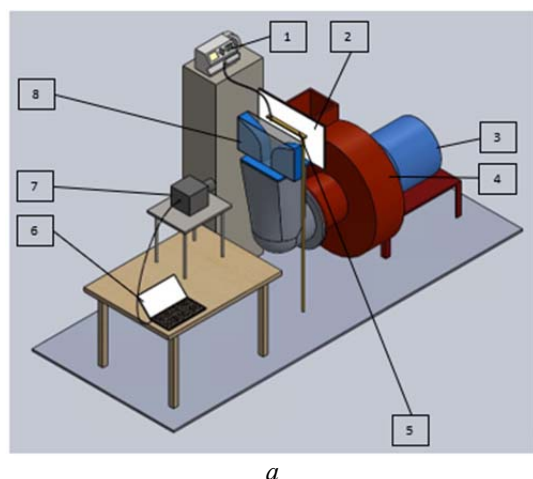


Рис. 1. Экспериментальный стенд (а) и схема движения капли ВУТ в сопловом аппарате (б): 1 – инфузионный шприцевой насос Mindray BeneFusion SP3; 2 – источник света; 3 – электродвигатель АДМ80И2У3; 4 – центробежный вентилятор ВЦ5; 5 – держатель со шприцом; 6 – персональный компьютер; 7 – высокоскоростная камера Evercam 1000-32M; 8 – сопло Витошинского (ось X, Y – горизонтальная и вертикальная оси)

Fig. 1. Experimental bench (a) and the scheme of CWF droplet motion in the nozzle apparatus (b): 1 – Mindray BeneFusion SP3 infusion syringe pump; 2 – light source; 3 – ADM80I2U3 electric motor; 4 – VC5 centrifugal fan; 5 – holder with syringe; 6 – personal computer; 7 – Evercam 1000-32M high-speed camera; 8 – Vitoshinsky nozzle

Методика проведения экспериментальных исследований

Капля ВУТ сбрасывается вертикально вниз в полость полуоткрытого соплового аппарата. После входа капли в сопло на нее воздействует ускоряющийся поток воздуха. В результате аэродинамического воздействия топливная капля также ускоряется, при этом ее скорость много меньше скорости несущей среды. В результате неравномерного распределения давления, на поверхности капли происходит ее существенная деформация, а при достижении критических условий – разрушение.

Весь комплекс процессов дробления капель ВУТ в высокоскоростном потоке воздуха регистрировался высокоскоростной видеокамерой Evercam E4 (скорость видеосъемки 3000 кад/сек). С целью установления характеристик и условий диспергирования топливных капель проводились серии экспериментов, состоящих из 25 опытов, в идентичных условиях. Такое относительно большое число опытов обусловлено тем, что на характеристики разрушения топливных капель оказывает существенное влияние большой комплекс факторов второго уровня значимости (флуктуации внутрикапельных и внешних течений жидкости, неравномерное и анизотропное распределение частиц угля в капле, форма последних и др.). Обработка результатов экспериментов проводится в соответствии со статистическими методами [36]. Доверительный интервал при доверительной вероятности $P=0,95$ составляет 12 %.

С целью установления необходимых условий дробления введено в рассмотрение характеристическое число Вебера, которое показывает отношение сил инерции и поверхностного натяжения:

$$We = \frac{\rho_g d (V_g - V_d)^2}{\sigma},$$

где V_g – скорость воздуха, м/с; V_d – скорость капли в момент дробления, м/с; ρ_g – плотность воздуха, кг/м³; d – диаметр капли, м; σ – коэффициент поверхностного натяжения, н/м.

Для установления скорости капли в момент времени, предшествующий непосредственному дроблению, разработан специальный алгоритм обработки изображений кадров видеопленки, основанный на теневой методике [37]. Программная реализация алгоритма проведена на языке высокого уровня Matlab с использованием функций Image Processing Toolbox. Скорость воздуха в сечении сопла, соответствующем месту дробления капли, определялась из уравнения неразрывности [38] в приближении неизменности плотности воздуха ($\rho = \text{const}$):

$$\text{div}(V_g) = 0.$$

Результаты экспериментальных исследований

На рис. 2 приведены типичные кадры процесса эволюции формы (до начала дробления) капли воды (столбец *a*) и водоугольного топлива (столбцы *b–j*) в высокоскоростном потоке воздуха. Можно отметить, что в рассматриваемых условиях процесс диспергирования капель протекает в режимах существенной трансформации их формы. В начальный момент времени (момент входа капли в сопловый канал) капля имеет форму сферы. В результате аэродинамического воздействия происходит трансформация капли из сферы в эллипсоид (рис. 3). В условиях продолжающегося аэродинамического воздействия происходит переход от эллипсоидальной формы в диск. Затем вследствие роста скорости и, соответственно, касательных и нормальных напряжений происходит трансформация капли дискообразной формы в диск с «шапкой» (рис. 3).

В этом случае разница давлений между наветренной и подветренной стороной становится настолько большой, что силы давления превышают силы вязкости и поверхностного натяжения водоугольной суспензии. В результате происходит разрушение капли. При этом можно отметить, что в основном разрушение происходит в результате срыва пленки с формированием центрального вытянутого ядра по направлению движения. Также анализ кадров показывает, что концентрация угольной компоненты в топливе оказывает существенное влияние на характеристики и условия дробления капель ВУТ (рис. 3). Так, при концентрации угля в пределах $0 \leq \varphi < 50$ % динамика дробления капель ВУТ почти идентична дроблению капель воды (рис. 2). При концентрации угольной компоненты $\varphi \geq 50$ % дробление капель иное, и для достижения соответствующих условий диспергирования необходимы значительно более высокие скорости обтекания каплей. Последнее показывает, что при концентрации угольной компоненты выше 50 % частицы угля начинают играть роль связующего компонента, «консолидирующего» суспензию. Значения характерных временных показателей τ_i приведены в табл. 2.

На рис. 4 приведены зависимости скорости потока (V_g) воздуха, а также каплей жидкости (V_{dr} – до их разрушения) от расстояния, пройденного по сопловому каналу. Анализа кадров показывает, что при концентрациях угольной компоненты топлива менее 50 % капли ВУТ и воды разрушаются идентично (критические значения относительной скорости движения капель различаются не более чем на 8 %). При этом можно выделить важную закономерность – чем больше концентрация угольной компоненты, тем меньше ускорение (dV_{dr}/dt) капли в потоке.

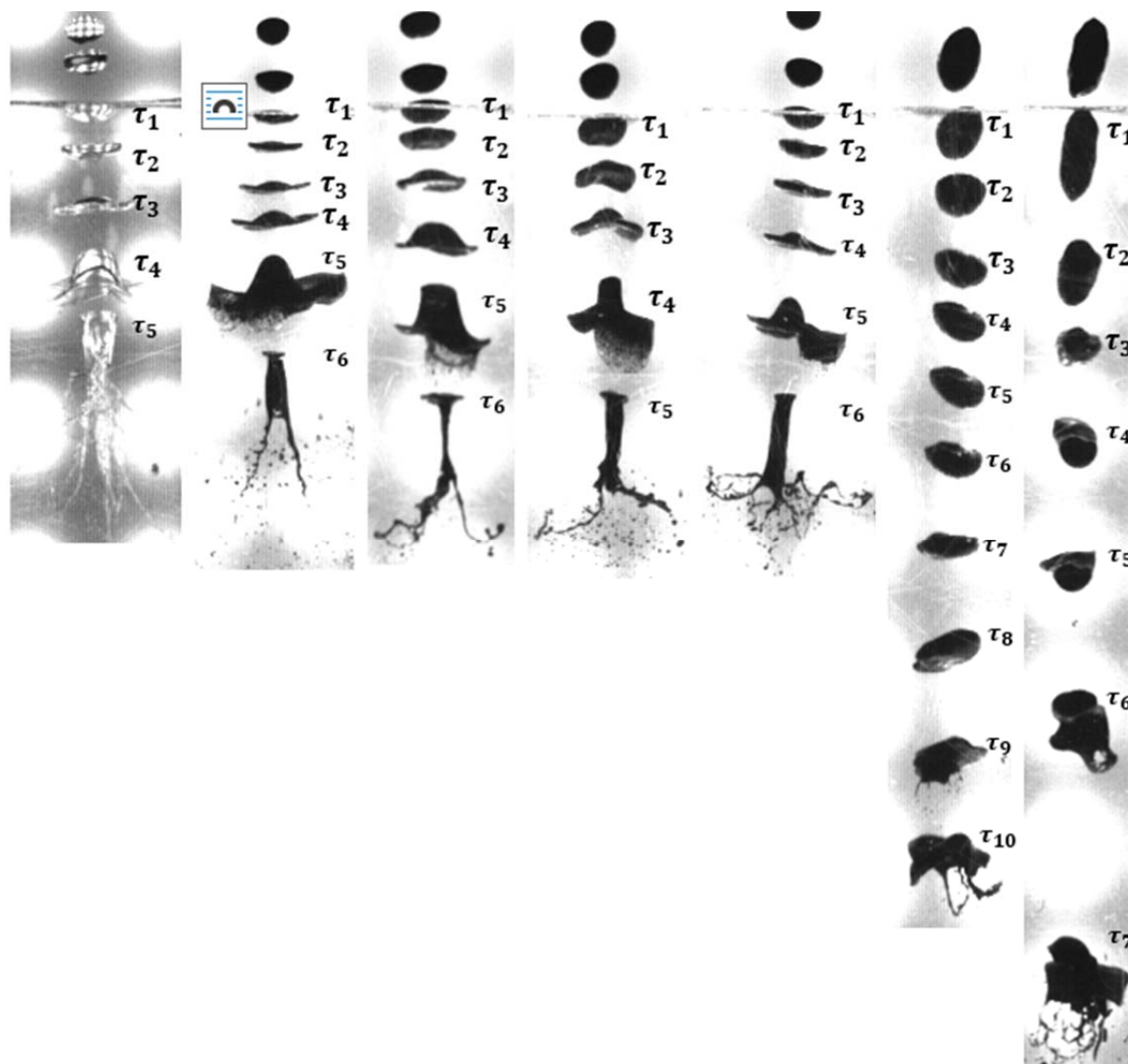


Рис. 2. Типичные кадры процесса диспергирования капель воды (а) и ВУТ (b–j). Соотношение в системе уголь/вода: а – 0/100; b – 10/90; c – 20/80; d – 30/70; e – 40/60; f – 50/50; j – 55/45

Fig. 2. Typical frames of dispersion of water droplets (a) and coal-water slurry (b–j). Ratio in the coal/water system: a – 0/100; b – 10/90; c – 20/80; d – 30/70; e – 40/60; f – 50/50; j – 55/45

Таблица 2. Хронология характерных точек процесса дробления капли

Table 2. Chronology of characteristic points of a droplet fragmentation

Характерные времен- ные точки Typical time points	Обозначения столбцов, соответствуют обозначениям, приведенным на рис. 2 Column designations, correspond to the designations shown in Fig. 2						
$\tau_i, \text{с}$	a	b	c	d	e	f	j
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0,0025	0,0025	0,0025	0,003	0,0025	0,004	0,01
3	0,005	0,005	0,005	0,0055	0,005	0,008	0,015
4	0,007	0,0065	0,0075	0,0085	0,0075	0,0105	0,02
5	0,0095	0,0085	0,0095	0,0125	0,01	0,013	0,025
6	–	0,012	0,0125	–	0,013	0,0155	0,029
7	–	–	–	–	–	0,018	0,034
8	–	–	–	–	–	0,0205	–
9	–	–	–	–	–	0,023	–
10	–	–	–	–	–	0,025	–

Это, вероятнее всего, обусловлено тем, что, как видно на кадрах видеозаписи (рис. 2), капли суспензии с малым содержанием угольной компоненты быстро деформируются из сферы в диск. При этом плоскость диска перпендикулярна направлению движения потока воздуха. В этом случае аэродинамическое сопротивление такой капли будет максимально (возникает эффект «паруса»). Последнее приводит к существенному ускорению процесса разрушения капли. В то же время капли ВУТ с высоким содержанием угля значительно больше времени сохраняют форму обтекаемой сферы, что существенно снижает их аэродинамическое сопротивление.

На рис. 5 приведены зависимости критического числа Вебера (We) и относительной скорости капли в момент разрушения ($\xi = |V_g - V_d|/V_g^0$; где V_g , V_d – скорости воздуха и капли в зоне ее разрушения, V_g^0 – скорость воздуха на входе в сопловой аппарат, $V_g^0 = 7$ м/с) от концентрации угольной компоненты в топливе. Можно отметить, что зависимости $We(\varphi)$ и $\xi(\varphi)$ имеют характер типа «хоккейная клюшка». Последнее обусловлено тем, что, как уже указывалось выше, при переходе через значения $\varphi \geq 50\%$ скачкообразно меняются характеристики дробления капель ВУТ. Данный эффект обусловлен тем, что в этих условиях частицы угля в суспензии начинают играть роль связующего материала, что приводит к существенному росту сил вязкости и сил поверхностного натяжения и к соответствующему изменению диспергирования капли.

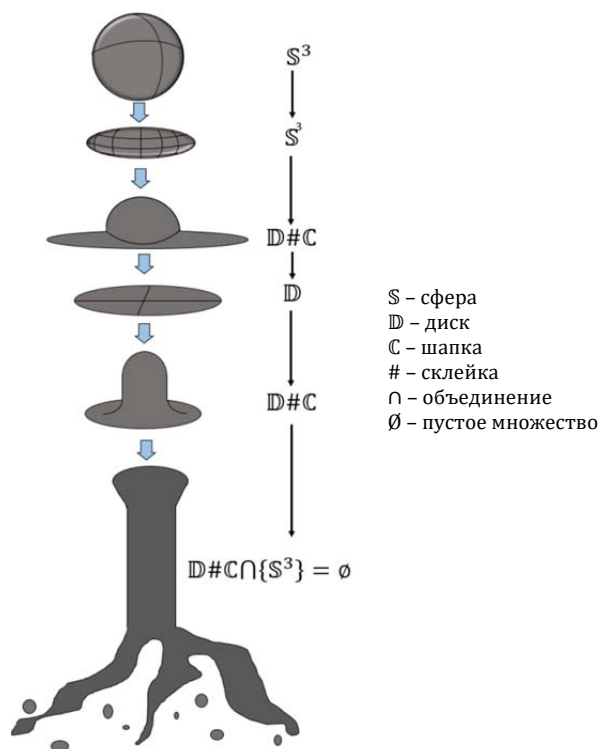


Рис. 3. Коммутативная диаграмма типичных форм капель ВУТ в потоке воздуха

Fig. 3. Commutative diagram of typical shapes of CWF droplets in the air flow

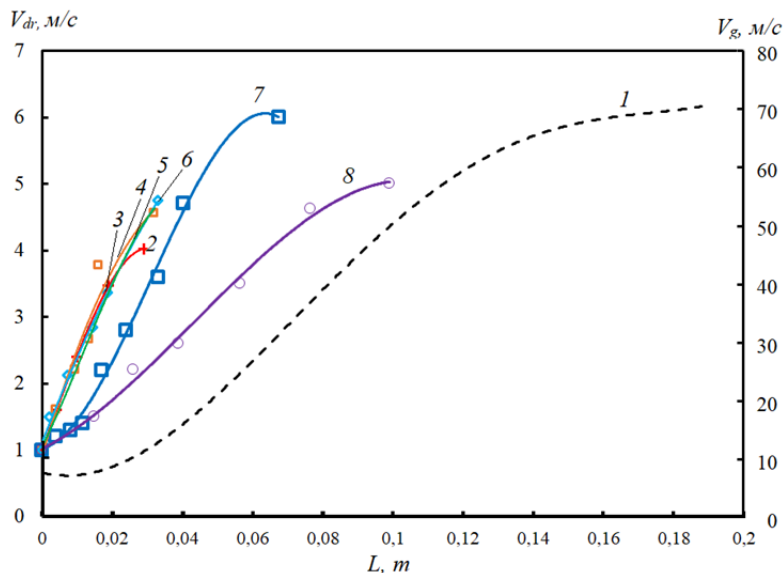


Рис. 4. Зависимость скорости воздуха (V_g – зависимость 1) и капель жидкости (V_{dr} – зависимости 2–7) от расстояния, пройденного по сопловому тракту до момента дробления, при разной концентрации (φ) угля в суспензии: 1 – воздуха; 2 – капля воды ($\varphi=0$); 3 – капля ВУТ ($\varphi=10$); 4 – капля ВУТ ($\varphi=20$); 5 – капля ВУТ ($\varphi=30$); 6 – капля ВУТ ($\varphi=40$); 7 – капля ВУТ ($\varphi=50$); 8 – капля ВУТ ($\varphi=55$)

Fig. 4. Dependence of velocity of air (V_g – dependence 1) and liquid droplets (V_{dr} – dependences 2–7) on the distance traveled along the nozzle path to the moment of fragmentation, at different concentration (φ) of coal in suspension: 1 – air; 2 – water droplet ($\varphi=0$); 3 – CWF droplet ($\varphi=10$); 4 – CWF droplet ($\varphi=20$); 5 – CWF droplet ($\varphi=30$); 6 – CWF droplet ($\varphi=40$); 7 – CWF droplet ($\varphi=50$); 8 – CWF droplet ($\varphi=55$)

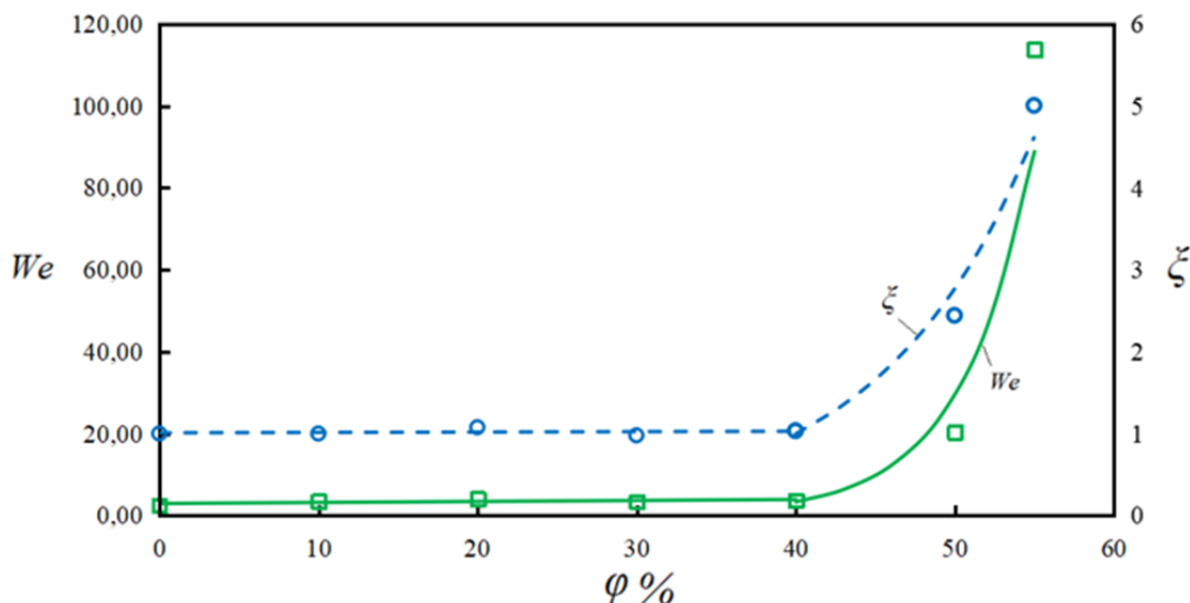


Рис. 5. Зависимость критического числа Вебера и относительной скорости витания капли $\xi = |V_g - V_d|/V_g^0$ (где V_g , V_d – скорости воздуха и капли в зоне ее разрушения; V_g^0 – скорость воздуха на входе в сопловой аппарат; $V_g^0 = 7$ м/с) от концентрации угольной компоненты в топливной капле

Fig. 5. Dependence of the critical Weber number and relative velocity of the droplet $\xi = |V_g - V_d|/V_g^0$ (where V_g , V_d – velocities of air and droplet in the zone of its destruction; V_g^0 – air velocity at the nozzle inlet; $V_g^0 = 7$ m/s) on coal component concentration in the fuel droplet

Надо отметить, что полученные результаты достаточно хорошо коррелируют с известными экспериментальными данными. Так, например, авторами [39] установлены режимы дробления капель воды и воды с твердыми включениями. Показано [39], что при введении в состав капель твердых частиц критическое число Вебера возрастает до значений 12–14, что несколько отличается от полученных экспериментальных результатов ($\max(We)=100$). Последнее обусловлено, по-видимому, тем, что в экспериментах [39] капля подавалась в направлении, перпендикулярном направлению движения основного потока воздуха. В результате дробление происходило не только за счет аэродинамического воздействия, но и вследствие центробежных сил, возникающих при вращении капли, обусловленном эффектом Магнуса.

Сравнительный анализ полученных результатов с известными данными

Полученные по результатам экспериментов данные имеют фундаментальное значение. В настоящее время в мировой научной периодике опубликован ряд статей с описанием результатов исследования процессов дробления отдельных капель ВУТ в потоке воздуха. Например, в статьях [24, 27, 40] приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов дробления капель ВУТ в потоке окислителя (рис. 6). Однако можно отметить, что капли ВУТ в начальный период времени

двигались перпендикулярно направлению потока воздуха [24, 27, 40]. В этих условиях при воздействии потока воздуха на каплю в последней формируется момент вращения. В результате капля ВУТ разрушается не только за счет действия сил аэродинамического сопротивления, но также и в результате действия центробежных сил.

Также можно выделить статью [23], в которой приведены результаты математического моделирования процесса дробления капель в потоке воздуха. Можно отметить, что по результатам компьютерного моделирования [23] в условиях высокоскоростного воздействия потока воздуха процессы дробления на первом этапе выражаются в виде трансформации капли в диск, который вследствие высокой «парусности» как бы надувается, после чего происходит разрыв пленки. В результате разрушения родительской капли формируется полноторий и множество мелких вторичных капель (рис. 7, а). Дальнейшее воздействие приводит к разрыву полнотория. При этом по результатам моделирования установлено, что в период высокоскоростного воздействия потока воздуха на каплю процесс дробления протекает несколько по другому «сценарию». После формирования диска происходит срыв периферийной пленки диска вдоль по потоку воздуха (рис. 7, б). В результате образуется перевернутый «гриб», который разрывается в результате дальнейшего растягивания под действием сил аэродинамического сопротивления.

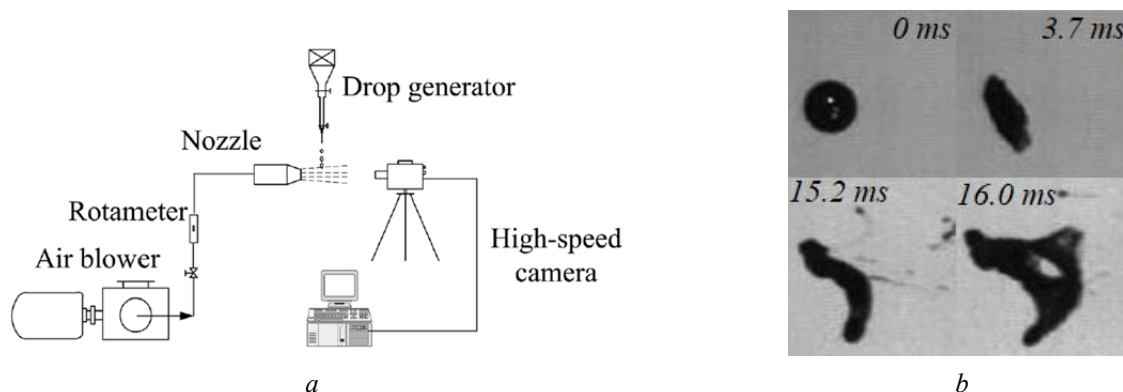


Рис. 6. Схема экспериментального стенда (а) и типичные кадры процесса дробления одиночных капель ВУТ (b), приведенные в [24, 27, 40]

Fig. 6. Schematic diagram of the experimental setup (a) and typical shots of the CWF single droplet fragmentation (b) given in [24, 27, 40]

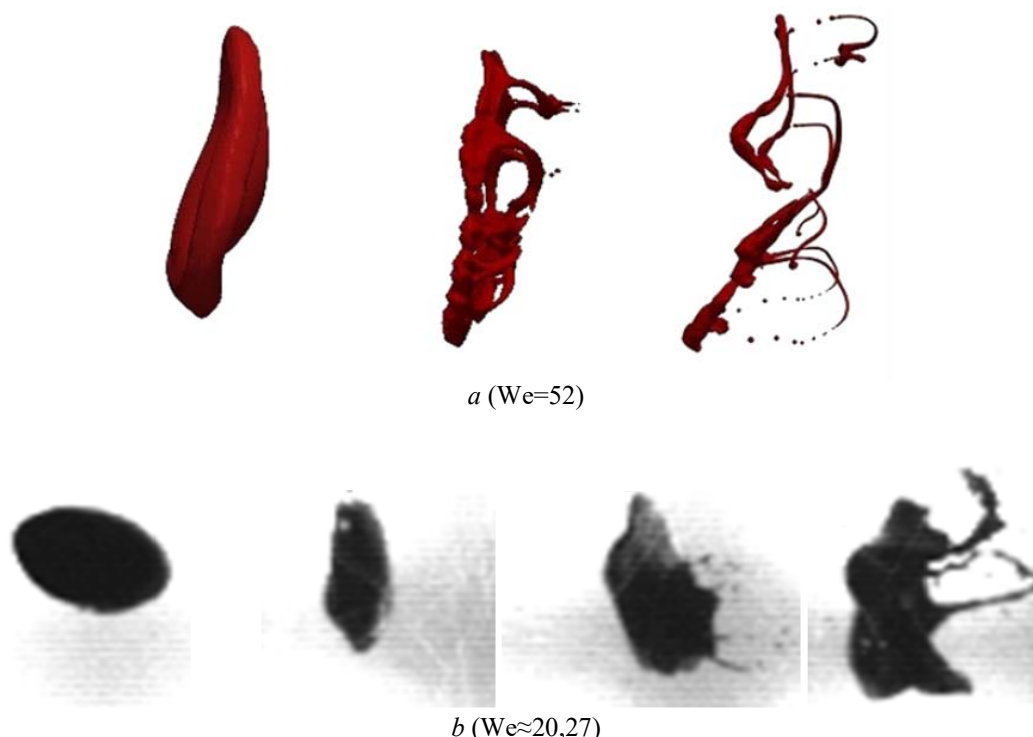


Рис. 7. Результаты численного моделирования (а – приведенные в [23]) и типичные кадры процесса дробления одиночных капель ВУТ (b – полученные экспериментально, рис. 2)

Fig. 7. Results of numerical simulation (a – given in [23]) and typical frames of CWF single droplet fragmentation (b – obtained experimentally, Fig. 2)

Закключение

По результатам проведенных экспериментов установлено, что стабильное дробление капель водоугольного топлива при умеренных значениях чисел Вебера (менее 40) достигается при концентрации угля $\phi \leq 50$ %. Увеличение концентрации приводит к экспоненциальному росту критических значений числа Вебера ($We > 100$). В этих условиях для дробления даже относительно крупных капель ВУТ (при характерном размере $d=3$ мм) скорость

витания капли должна составлять не менее 40 м/с (по аналогии с [17]). При этом очевидно, что после дробления начальной крупной капли формируется поток мелких капель ВУТ, для разрушения которых необходимы значительно большие скорости витания ($U_g \approx 100-150$ м/с). В этих условиях имеет смысл уменьшать силы поверхностного натяжения ВУТ посредством введения ПАВ в состав топлива и повышения начальной температуры ВУТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутылькова Т.Н., Делягин Г.Н. Зола и шлак при сжигании водоугольных суспензий // Новые методы сжигания топлива и вопросы теории горения. – М.: Наука, 1969. – С. 58–64.
2. Зажигание водоугольного топлива с добавлением жидкой фракции продукта пиролиза резины / Д.В. Гвоздяков, В.Е. Губин, К.Б. Ларионов, А.В. Зенков // Хим. и нефтегаз. машиностр. – 2020. – № 1. – С. 25–28.
3. Зажигание капли композиционного жидкого топлива в вихревой камере сгорания / Т.Р. Валиуллин, К.Ю. Вершинина, Д.О. Глушков, П.А. Стрижак // Современные проблемы теплофизики и энергетики: Материалы Международн. конф. – М., 9–11 октября 2017. – С. 105–106.
4. Антропогенные выбросы при сжигании органоводоугольных топливных композиций на основе углей и продуктов угле- и нефтепереработки / М.А. Дмитриенко, А.Г. Косинцев, Г.С. Няшина, С.Ю. Лырщиков // Хим. и нефтегаз. машиностроение. – 2018. – № 1. – С. 41–44.
5. Совместное сжигание промышленных отходов в составе суспензионных топлив / К.Ю. Вершинина, Г.С. Няшина, Д.П. Шабардин // Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках: тр. XXII школы-семинара молодых ученых и специалистов под руководством акад. РАН А.И. Леонтьева. – М., 20–24 мая 2019. – М.: Печатный салон «Шанс», 2019. – С. 166–169.
6. Исследования вредных выбросов при сжигании водоугольного топлива в теплогенерирующих установках малой мощности / В.И. Мурко, В.И. Федяев, В.И. Карпенко и др. // Материалы междунар. агрокол. форума. Экол. аспекты производства продукции растениеводства; энергообеспечение и информ. технологии в сельском хозяйстве. – СПб.: СЗНИИМЭСХ, 2013. – Т.2 – С. 245–252.
7. Ignition and combustion characteristics of coal-water fuels based on coal & semi-coke / G.V. Kuznetsov, S.V. Syrodoy, V.V. Salomatov, D.Y. Malyshev, Z.A. Kostoreva, M.V. Purin, S.A. Yankovsky // Combustion and Flame. – 2022. – Vol. 246. – P. 112430.
8. Justification of the possibility of car tires recycling as part of coal-water composites / G.V. Kuznetsov, S.V. Syrodoy, M.V. Purin, A.V. Zenkov, D.V. Gvozdyakov, K.B. Larionov // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 9. – P. 104741.
9. Theoretical justification of utilization of forest waste by incineration in a composition of bio-water-coal suspensions / G.V. Kuznetsov, S.V. Syrodoy, D.Yu. Malyshev, N.Yu. Gutareva, N.A. Nigay // Ignition stage. Applied Thermal Engineering. – 2020. – Vol. 170. – P. 115034.
10. The efficiency of heat transfer through the ash deposits on the heat exchange surfaces by burning coal and coal-water fuels / S.V. Syrodoy, G.V. Kuznetsov, N.Yu. Gutareva, V.V. Salomatov // Journal of the Energy Institute. – 2018. – Vol. 91. – P. 1091–1101.
11. Вершинина К.Ю., Глушков Д.О., Стрижак П.А. Зажигание органоводоугольных топлив, приготовленных на основе углей разного качества // Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики: тез. докл. XIV Всерос. shk.-конф. молодых ученых с междунар. участием. – Новосибирск, 22–25 ноября 2016. – С. 86–88.
12. Вершинина К.Ю., Глушков Д.О., Стрижак П.А. Характеристики зажигания капель органоводоугольных топлив на основе отработанных и промышленных масел // Химия твердого топлива. – 2017. – № 3. – С. 63–69.
13. Visualization study on breakup modes of coal water slurry in an impinging entrained-flow gasifier / Zhicun Xue, Yan Gong, Qinghua Guo, Fuchen Wang, Guangsu Yu // Fuel. – 2019. – Vol. 244. – P. 40–47.
14. Ковальчук Т.Н., Горлов Е.Г. Влияние кавитационных пузырьков на распыление топливных суспензий // Химия и природосберегающие технологии использования угля: сб. тр. междунар. науч. конф. – Звенигород, 15–17 февраля 1999. – М.: МГУ, 1999. – С. 62–64.
15. К вопросу об исследовании структуры потока водоугольного топлива в процессе его пневмомеханического распыла / Д.В. Гвоздяков, А.В. Зенков, В.Е. Губин, М.В. Ведяшкин // Вестн. Юж.-Урал. гос. ун-та. Сер. Энергетика. – 2018. – Т. 18. – № 4. – С. 5–12.
16. Щинников П.А. Комплексные исследования энергоблоков электростанций и энергоустановок: монография. – Новосибирск: НГТУ, 2020. – 500 с.
17. Coal-water slurry atomization in a new pneumatic nozzle and combustion in a low-power industrial burner / E.Yu. Shadrin, I.S. Anufriev, E.B. Butakov, E.P. Kopyev, S.V. Alekseenko, L.I. Maltsev, O.V. Sharypov // Fuel. – 2021. – Vol. 303. – P. 121182.
18. Gvozdyakov D.V., Zenkova A.V., Lavrinenko S.V. Quasi-hot spraying of coal-water slurries with pyrogenetic water // Chemical Engineering Research and Design. – 2022. – Vol. 186. – P. 587–598.
19. Результаты исследований распыления водоугольного топлива / Ю.А. Сенчукова, В.И. Мурко, В.И. Федяев, Д.А. Дзюба // Материалы VI международной научно-практ. конференции. – Кемерово, 15–16 ноября 2005. – Кемерово: Кузбасс. гос. техн. ун-т., 2005. – С. 152–154.
20. Deng J., Ding Z., Yuan D. Erosion wear mechanisms of coal-water-slurry (CWS) ceramic nozzles in industry boilers // Materials Science and Engineering. – 2006. – Vol. 417. – P. 1–7.
21. 石橋喜孝, 石炭ガス化複合発電 (IGCC)商用設備の 最新運転状況、課題と今後の展, 日本: 日本計画研究所, 2014. URL: <https://www.joban-power.co.jp/category/igcc/unit10/docs/> (дата обращения 10.03.2024).
22. Pontjo Ir., Soedjanto H., Zhou Z. Application of coal water slurry in power generation // Addressing Climate Change. – China, 2017.
23. Tavangar S., Hashemabadi S.H., Saberimoghadam A. CFD simulation for secondary breakup of coal-water slurry drops using OpenFOAM // Fuel Processing Technology. – 2015. – Vol. 132. – P. 153–163.
24. Study of the Weber number impact on secondary breakup of droplets of coal water slurries containing petrochemicals / A.V. Minakov, A.A. Shebeleva, P.A. Strizhak, M.Yu. Chernetskiy, R.S. Volkov // Fuel. – 2019. – Vol. 254. – P. 115606.
25. Aerodynamic fragmentation of water, ethanol and polyethylene glycol droplets investigated by high-speed in-line digital holography / Z. Essaïdi, P. Lauret, F. Heymes, L. Aprin, P. Slangen // Optical Materials. – 2021. – Vol. 122. – P. 111747.

26. Breakup and atomization of a round coal water slurry jet by an annular air jet / Hui Zhao, Hai-Feng Liu, Jian-Liang Xu, Wei-Feng Li, Wei Cheng // *Chemical Engineering Science*. – 2012. – Vol. 78. – P. 63–74.
27. Secondary breakup of coal water slurry drops / Hui Zhao, Hai-Feng Liu, Jian-Liang Xu, Wei-Feng Li // *Physics of Fluids*. – 2011. – Vol. 23. – P. 113101.
28. Mathematical and physical modeling of the coal–water fuel particle ignition with a liquid film on the surface / V.V. Salomatov, G.V. Kuznetsov, S.V. Syrodoy, N.Yu. Gutareva // *Energy Reports*. – 2020. – Vol. 6. – P. 628–643.
29. Тепловой расчет котлов (Нормативный метод) / под ред. Н.В. Кузнецова. – СПб.: НПО ЦКТИ, 1998. – 256 с.
30. Рихтер Л.А. Газовоздушные тракты тепловых электростанций. – М.: Энергия, 1969. – 272 с.
31. Гусейн-Заде С.М. Задача выбора и оптимальное правило остановки последовательности независимых испытаний // *Теория вероятности и ее применения*. – 1966. – Т. 11. – № 3. – С. 534–537.
32. Агроскин А.А., Глейбман В.Б. Теплофизика твердого топлива. – М.: Недра, 1980. – 256 с.
33. Липов Ю.М., Самойлов Ю.Ф., Виленский Т.В. Компоновка и тепловой расчет парового котла. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 208 с.
34. Дейч М.Е. Техническая газодинамика. – М.: Энергия, 1974. – 592 с.
35. Абрамович Г.Н. Прикладная газовая динамика. – М.: Наука, 1976. – 887 с.
36. Шенк Х. Теория инженерного эксперимента / пер. с англ. Е.Г. Коваленко; под ред. чл.-кор. АН СССР Н.П. Бусленко. – М.: Мир, 1972. – 381 с.
37. Hiroyuki Kan, Hideya Nakamura, Satoru Watano. Effect of droplet size on particle-particle adhesion of colliding particles through droplet // *Powder Technology*. – 2017. – Vol. 321. – P. 318–325.
38. Кочин Н.Е., Кибель И.А., Розе Н.В. Теоретическая гидромеханика / под ред. И.А. Кибеля. – М.: ГИТТЛ, 1955. – Т. 1. – С. 23, 24. – 560 с.
39. Dubrovsky V.V., Podvysotsky A.V., Schreiber A.A. Experimental study of droplet crushing by aerodynamic forces // *Industrial heat engineering*. – 1990. – Vol. 6 – P. 87–93.
40. Secondary atomization of non-Newtonian kerosene gel at low Weber numbers: a numerical study / Qin-LiuCao, Wen-He Liao, Benveniste Natan, Feng Feng, Wei-Tao Wu // *Aerospace Science and Technology*. – 2022. – Vol. 120. – P. 107280.

Информация об авторах

Семен Владимирович Сыродой, доктор технических наук, профессор Инженерной школы энергетики НОЦ И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. ssyrodoy@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6924-8552>

Роман Ринатович Замалтдинов, инженер Инженерной школы энергетики НОЦ И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. rrz3@tpu.ru; <https://orcid.org/0009-0003-2802-4856>

Андрей Сергеевич Познахарев, инженер Инженерной школы энергетики НОЦ И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. asp71@tpu.ru

Владислав Саябекович Акимов, магистрант Инженерной школы энергетики НОЦ И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. vsa19@tpu.ru

Поступила в редакцию: 12.03.2024

Поступила после рецензирования: 02.05.2024

Принята к публикации: 16.05.2024

REFERENCES

1. Butylkova T.N., Delyagin G.N. Ash and slag from combustion of coal-water slurries. *New methods of fuel combustion and issues of combustion theory*. Moscow, Nauka Publ., 1969. 58–64 p. (In Russ.)
2. Gvozdyakov D.V., Gubin V.E., Larionov K.B., Zenkov A.V. Ignition of water-coal fuel with addition of liquid fraction of rubber pyrolysis residue. *Chemical and Oil and Gas Machinery*, 2020, vol. 1, pp. 25–28. (In Russ.)
3. Valiullin T.R., Vershinina K.Y., Glushkov D.O., Strizhak P.A. Ignition of a drop of composite liquid fuel in a vortex combustion chamber. *Modern Problems of Thermophysics and Power Engineering: Materials of the International Conference on Thermal Physics and Power Engineering*. Moscow, October 9–11, 2017. pp. 105–106. (In Russ.)
4. Dmitrienko M.A., Kosintsev A.G., Nyashina G.S., Lyrshchikov S.Yu. Anthropogenic emissions from combustion of organo-coal fuel compositions based on coals and products of coal and oil refining. *Chemical and Oil and Gas Machinery*, 2018, no. 1, pp. 41–44. (In Russ.)
5. Vershinina K.Y., Nyashina G.S., Shabardin D.P. Combined combustion of industrial waste as part of suspension fuels. *Problems of Gas Dynamics and Heat and Mass Transfer in Power Plants. Proc. of the XXII School-Seminar of Young Scientists and Specialists under the guidance of Acad. RAS A.I. Leontiev*. Moscow, May 20–24, 2019. Moscow, Printed Salon "Chance" Publ., 2019. pp. 166–169. (In Russ.)
6. Murko V.I., Fedyayev V.I., Karpenok V.I. Studies of harmful emissions during combustion of water-coal fuel in heat-generating units of small capacity. *Materials of the International Agroecological Forum*. St. Petersburg, NWRIMEA, 2013. pp. 245–252. (In Russ.)

7. Kuznetsov G.V., Syrodo S.V., Salomatov V.V., Malyshev D.Y., Kostoreva Z.A., Purin M.V., Yankovsky S.A. Ignition and combustion characteristics of coal-water fuels based on coal & semi-coke. *Combustion and Flame*, 2022, vol. 246, pp. 112430.
8. Kuznetsov G.V., Syrodo S.V., Purin M.V., Zenkov A.V., Gvozdyakov D.V., Larionov K.B. Justification of the possibility of car tires recycling as part of coal-water composites. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, vol. 9, pp. 104741.
9. Kuznetsov G.V., Syrodo S.V., Malyshev D.Yu., Gutareva N.Yu., Nigay N.A. Theoretical justification of utilization of forest waste by incineration in a composition of bio-water-coal suspensions. *Ignition stage. Applied Thermal Engineering*, 2020, vol. 170, pp. 115034.
10. Syrodo S.V., Kuznetsov G.V., Gutareva N.Yu., Salomatov V.V. The efficiency of heat transfer through the ash deposits on the heat exchange surfaces by burning coal and coal-water fuels. *Journal of the Energy Institute*, 2018, vol. 91, pp. 1091–1101.
11. Vershinina K.Yu., Glushkov D.O., Strizhak P.A. Ignition of organo-coal fuels prepared on the basis of coals of different quality. *Actual questions of thermophysics and physical hydrogasodynamics. Abstracts of XIV All-Russian Conference of Young Scientists with International Participation*. Novosibirsk, November 22–25, 2016. pp. 86–88. (In Russ.)
12. Vershinina K.Yu., Glushkov D.O., Strizhak P.A. Characteristics of ignition of droplets of organo-coal fuels based on used and industrial oils. *Chemical and Oil and Gas Machinery* 2017, vol. 3, pp. 63–69. (In Russ.)
13. Zhicun Xue, Yan Gong, Qinghua Guo, Fuchen Wang, Guangsu Yu. Visualization study on breakup modes of coal water slurry in an impinging entrained-flow gasifier. *Fuel*, 2019, vol. 244, pp. 40–47.
14. Kovalchuk T.N., Gorlov E.G. Effect of cavitation bubbles on atomization of fuel suspensions. *Chemistry and nature-saving technologies of coal utilization. Proceedings of the International Scientific Conference*. Zvenigorod, February 15–17, 1999. Moscow, MSU Publ., 1999. pp. 62–64. (In Russ.)
15. Gvozdyakov D.V., Zenkov A.V., Gubin V.E., Vedyashkin M.V. To the issue of studying the structure of the flow of water-coal fuel in the process of its pneumomechanical pulverization. *Bulletin of Yuzhno-Ural State Univ. Energy Series*, 2018, no.18, vol. 4, pp. 5–12. (In Russ.)
16. Shchinnikov P.A. *Integrated research of power units of power plants and power units: a monograph*. Novosibirsk, NSTU Publ., 2020. 500 p. (In Russ.)
17. Shadrin E.Yu., Anufriev I.S., Butakov E.B., Kopyev E.P., Alekseenko S.V., Maltsev L.I., Sharypov O.V. Coal-water slurry atomization in a new pneumatic nozzle and combustion in a low-power industrial burner. *Fuel*, 2021, vol. 303, pp. 121182.
18. Gvozdyakov D.V., A.V. Zenkova A.V., Lavrinenkoa S.V. Quasi-hot spraying of coal-water slurries with pyrogenetic water. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, vol. 186, pp. 587–598.
19. Senchurova Y.A., Murko V.I., Fedyaev V.I., Dzyuba D.A. Results of research on atomization of water-coal fuel. *Materials of VI International Scientific and Practical Conference*. Kemerovo, November 15–16, 2005. Kemerovo, Kuzbass State Technical University Publ., 2005. pp. 152–154. (In Russ.)
20. Deng J., Ding Z., Yuan D. Erosion wear mechanisms of coal-water-slurry (CWS) ceramic nozzles in industry boilers. *Materials Science and Engineering*, 2006, vol. 417, pp. 1–7.
21. 石橋喜孝, 石炭ガス化複合発電 (IGCC)商用設備の 最新運転状況、課題と今後の展, 日本: 日本計画研究所, 2014. Available at: <https://www.joban-power.co.jp/category/igcc/unit10/docs/> (accessed 10 March 2024).
22. Pontjo Ir., Soedjanto H., Zhou Z. Application of coal water slurry in power generation. *Addressing Climate Change*. China, 2017.
23. Tavangar S., Hashemabadi S.H., Saberimoghdam A. CFD simulation for secondary breakup of coal–water slurry drops using OpenFOAM. *Fuel Processing Technology*, 2015, vol. 132, pp. 153–163.
24. Minakov A.V., Shebeleva A.A., Strizhak P.A., Chernetskiy M.Yu., Volkov R.S. Study of the Weber number impact on secondary breakup of droplets of coal water slurries containing petrochemicals. *Fuel*, 2019, vol. 254, pp. 115606.
25. Essaïdi Z., Lauret P., Heymes F., Aprin L., Slangen P. Aerodynamic fragmentation of water, ethanol and polyethylene glycol droplets investigated by high-speed in-line digital holography. *Optical Materials*, 2021, vol. 122, pp. 111747.
26. Hui Zhao, Hai-Feng Liu, Jian-Liang Xu, Wei-Feng Li, Wei Cheng Breakup and atomization of a round coal water slurry jet by an annular air jet. *Chemical Engineering Science*, 2012, vol. 78, pp. 63–74.
27. Hui Zhao, Hai-Feng Liu, Jian-Liang Xu, Wei-Feng Li. Secondary breakup of coal water slurry drops. *Physics of Fluids*, 2011, vol. 23, pp. 113101.
28. Salomatov V.V., Kuznetsov G.V., Syrodo S.V., Gutareva N.Yu. Mathematical and physical modeling of the coal–water fuel particle ignition with a liquid film on the surface. *Energy Reports*, 2020, vol. 6, pp. 628–643.
29. Kuznetsov N.V. *Thermal calculation of boilers (Normative method)*. St. Petersburg, SPA CBTI Publ., 1998. 256 p. (In Russ.)
30. Richter L.A. *Air and gas ducts of thermal power plants*. Moscow, Energiya Publ., 1969. 272 p. (In Russ.)
31. Huseyn-Zadeh S.M. Selection problem and optimal stopping rule for a sequence of independent tests. *Probability theory and its applications*, 1966, no. 11, vol. 3, pp. 534–537. (In Russ.)
32. Agroskin A.A., Gleibman V.B. *Thermophysics of solid fuel*. Moscow, Nedra Publ., 1980. 256 p. (In Russ.)
33. Lipov Y.M., Samoilov Y.F., Vilensky T.V. *Composition and thermal calculation of a steam boiler*. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1988. 208 p. (In Russ.)
34. Deitch M.E. *Technical gas dynamics*. Moscow, Energiya Publ., 1974. 592 p. (In Russ.)
35. Abramovich G.N. *Applied gas dynamics*. Moscow, Nauka Publ., 1976. 887 p. (In Russ.)
36. Schenk H. *Theory of engineering experiment*. Moscow, Mir Publ., 1972. 381 p. (In Russ.)
37. Hiroyuki Kan, Hideya Nakamura, Satoru Watano. Effect of droplet size on particle-particle adhesion of colliding particles through droplet. *Powder Technology*, 2017, vol. 321, pp. 318–325.
38. Kochin N.E., Kibel I.A., Roze N.V. *Theoretical hydromechanics*. Moscow, SPOTTL Publ., 1955. No. 1, 560 p. (In Russ.)
39. Dubrovsky V.V., Podvysotsky A.V., Schreiber A.A. Experimental study of droplet crushing by aerodynamic forces. *Industrial heat engineering*, 1990, vol. 6, pp. 87–93.
40. Qin-Liu Cao, Wen-He Liao, Benveniste Natan, Feng Feng, Wei-Tao Wu. Secondary atomization of non-Newtonian kerosene gel at low Weber numbers: a numerical study. *Aerospace Science and Technology*, 2022, vol. 120, pp. 107280.

Information about the authors

Semen V. Syrodoy, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. ssyrodoy@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6924-8552>

Roman R. Zamaltdinov, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. rrz3@tpu.ru; <https://orcid.org/0009-0003-2802-4856>

Andrey S. Poznakharev, Engineer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. asp71@tpu.ru

Vladislav S. Akimov, Master Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. vsa19@tpu.ru

Received: 12.03.2024

Revised: 02.05.2024

Accepted: 16.05.2024

УДК 556.31
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4546
Шифр специальности ВАК: 1.6.4; 1.6.6

Распространенность редкоземельных элементов в природных водах г. Ханты-Мансийска

Т.И. Романова✉, М.Г. Коротков, Ю.В. Коржов

Югорский государственный университет, Россия, г. Ханты-Мансийск

✉tirom@inbox.ru

Аннотация. Актуальность. Новые данные по содержанию лантаноидов в системе «вода–порода» имеют значение для понимания поведения редкоземельных элементов в окружающей среде, открывают возможность использования их в качестве индикаторов геохимических процессов и антропогенного воздействия с учетом особенностей их миграции и фракционирования. **Цель.** Оценка количественного содержания и распределения редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) в поверхностных и подземных водах г. Ханты-Мансийска для выявления основных закономерностей их поведения. **Объекты.** Поверхностные и подземные воды природного парка Самаровский Чугас, а также донные отложения и продукты вторичного минералообразования. **Методы.** Общий анализ воды выполнен стандартным набором спектральных и электрохимических методов. Содержание редкоземельных элементов определялось масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой. Химический состав донных отложений и продуктов вторичного минералообразования – нейтронно-активационным анализом. **Результаты.** Показано поведение редкоземельных элементов в водной среде, донных отложениях и продуктах вторичного минералообразования. Разные подходы к нормированию редкоземельных элементов в водах и твердых осадках показали сопоставимость спектров распределения лантаноидов между собой и позволили выявить некоторые особенности характера распределения редкоземельных элементов в разных средах. В водах установлены положительные аномалии европия и гадолиния и отрицательная аномалия цезия. В донных осадках выявлены аномалии гадолиния, а в продуктах вторичного минералообразования – европия. Установлена высокая миграционная активность всего рассматриваемого ряда редкоземельных элементов в растворе, поступающих из вмещающих отложений. В ходе последующих геохимических процессов из раствора выпадают преимущественно средние лантаноиды (Sm, Eu, Gd, и Tb) в виде продуктов вторичного минералообразования.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, подземные воды, донные отложения, вторичные продукты минералообразования, корреляционная связь

Для цитирования: Романова Т.И., Коротков М.Г., Коржов Ю.В. Распространенность редкоземельных элементов в природных водах г. Ханты-Мансийска // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 20–32. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4546

UDC 556.31
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4546

Prevalence of rare earth elements in natural waters of Khanty-Mansiysk

T.I. Romanova✉, M.G. Korotkov, Y.V. Korzhov

Ugra State University, Khanty-Mansiysk, Russian Federation

✉tirom@inbox.ru

Abstract. Relevance. New data on the content of lanthanides in the water–rock system are important for understanding the behavior of rare-earth elements in the environment, open up the possibility of using them as indicators of geochemical processes and anthropogenic factor, taking into account the specialities of their migration and fractionation. **Aim.** Assessment of the quantitative content and distribution of rare-earth elements (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) in the surface and underground waters of Khanty-Mansiysk to identify the main patterns of their behavior. **Objects.** Surface and

underground waters of the natural reserve Samarovsky Chugas, as well as ground deposits and products of secondary mineral formation. **Methods.** The bulk analysis of water is performed by a standard set of spectral and electrochemical methods. The rare-earth content was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. Chemical composition of ground deposits and secondary mineral formation products – by neutron activation analysis. **Results.** The paper demonstrates rare-earth elements behavior in aqueous medium, ground deposits and products of secondary mineral formation. Different approaches to rare-earth elements rationing in waters and solid sediments showed comparability of lanthanide distribution spectra to each other and made it possible to identify some features of the rare-earth elements distribution pattern in different environments. In the waters, there are positive anomalies of europium and gadolinium and negative anomaly of cesium. Gadolinium anomalies were detected in ground deposits, and europium in secondary mineral formation products. The high migration activity of the entire considered series of rare-earth elements in the solution coming from the holding deposits was established. During following geochemical processes, mainly middle lanthanides (Sm, Eu, Gd, and Tb) fall out of the solution in the form of secondary mineral formation products.

Keywords: rare-earth elements, groundwater, ground deposits, secondary products of mineral formation, correlation relationship

For citation: Romanova T.I., Korotkov M.G., Korzhov Y.V. Prevalence of rare earth elements in natural waters of Khanty-Mansiysk. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 20–32. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4546

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) относятся к микроэлементам, которые имеют большое значение в геохимических процессах, протекающих при формировании магматических горных пород, в различных геологических процессах, сопровождающих этапы эволюции коры и мантии. В гидротермальной среде, а также при процессах выветривания РЗЭ проявляют высокую растворимость и подвижность [1, 2]. Интерпретация поведения элементов редкоземельной группы в природных водах осложняется процессами фракционирования этих элементов в водных растворах разной минерализации и состава [2, 3] за счет формирования водных комплексов, ионного обмена, адсорбции и других геохимических процессов.

В последние десятилетия изучением РЗЭ в природных водах занимаются многие ученые [3–6], используя их в качестве индикатора геохимических процессов, рассматривая особенности миграции и законы фракционирования. Имеется обширный материал по распространенности РЗЭ в разных объектах природно-техногенных гидрогеохимических систем, например, в горных породах, подземных водах [6], почвах [1], продуктах техногенного воздействия [7, 8]. Иногда лантаноиды рассматриваются в качестве аналогов актиноидов по окислительно-восстановительным свойствам, в этом случае их распределение в определенной степени может отражать поведение радиоактивных трансурановых соединений [9].

На территории г. Ханты-Мансийска исследования химического состава природных вод, в том числе вод родников природного парка Самаровский Чугас, проводились неоднократно [10–13], в водах были установлены высокие концентрации железа и марганца, характерные для вод всей Западной Сибири. Но в них не были затронуты вопросы распро-

странения РЗЭ. Благодаря совершенствованию аналитической базы, использованию современных методов анализа появилась возможность изучения особенностей распространения широкого спектра микроэлементов, присутствующих в водах в очень низких концентрациях. Основной целью работы является исследование распространенности элементов редкоземельной группы лантаноидов в источниках подземных вод г. Ханты-Мансийска.

Объекты и методы исследования

Исследования проводились на территории природного парка Самаровский Чугас в пределах г. Ханты-Мансийска в меженный период (август 2023 г.). Опробованию подвергались воды источников и поверхностные водотоки (рис. 1). Помимо воды производился отбор проб донных отложений в местах выхода родников, а также в руслах ручьев (места отбора совмещены с местом отбора поверхностных вод). В точках наблюдения отмечались продукты вторичного минералообразования в виде окислов охристого цвета или твердого налета темного (до черного) цвета на валунах и гальке в руслах водотоков. Этот твердый осадок также отбирался для последующего анализа.

Исследование химического состава природных вод, донных отложений и продуктов вторичного минералообразования выполнялось в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии НОЦ «Вода» ТПУ (г. Томск) стандартным набором методов – титриметрия, потенциометрия, турбидиметрия, фотоколориметрия, пламенная фотометрия, а также использовались инструментальный нейтронно-активационный анализ, спектральный анализ, инверсионная вольтамперометрия. Для определения химического состава донных отложений и продуктов вторичного минералообразования применялся инструментальный

нейтронно-активационный анализ. Содержание редкоземельных элементов определялось с использованием масс-спектрального метода с индуктивно связанной плазмой в ХАЦ «Плазма».

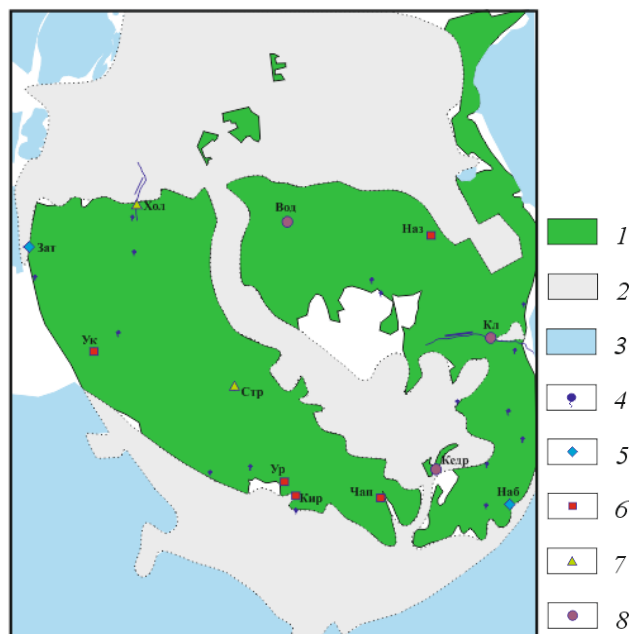


Рис. 1. Обзорная схема расположения родников и точек отбора проб воды, донных отложений и продуктов вторичного минералообразования (г. Ханты-Мансийск): 1 – лесной массив (парк Самаровский Чукас), 2 – селитебная часть города, 3 – поверхностные воды (р. Иртыш, пр. Горная, озера), 4 – неопробованные родники, 5–8 – точки отбора проб, буквами указаны названия источников или ручьев, из них: 5 – воды источников, которые по ионному составу относятся к 1 типу, 6 – воды источников по ионному составу относятся ко 2 типу, 7 – воды, относящиеся по макросоставу к 3 типу, 8 – воды пестрого ионного состава (4 типа)

Fig. 1. Overview of springs and sampling water places location, ground deposits and secondary mineral formation products (Khanty-Mansiysk): 1 – forest (Samarovsky Chugas Park), 2 – residential part of the city, 3 – surface waters (Irtysh River, branch Mountain, lakes), 4 – untested springs, 5–8 – sampling water places, letters indicate the names of sources or streams from them: 5 – source waters that are the 1 type of ion composition, 6 – source waters that are the 2 type of ion composition, 7 – waters belonging by macro composition to the 3 type, 8 – waters of variegated ion composition (4 types)

Результаты исследования и их обсуждение

В г. Ханты-Мансийске располагается природный парк Самаровский Чукас [14]. Лесной массив охватывает большую часть города и покрывает водоразделы и склоны самаровских холмов, спускаясь к их подножию со всех сторон. Во всех крупных логах

формируется поверхностный сток, образуются ручьи с быстрым течением. На различных высотных уровнях фиксируются источники подземных вод, как правило, приуроченных к логам, лощинам и другим отрицательным формам рельефа.

По химическому составу воды опробованных источников (рис. 1) характеризуются преимущественно гидрокарбонатным кальциевым составом с нейтральной, слабощелочной средой. Поверхностные воды ручьев по химическому составу особо не отличаются от подземных вод. По ионному составу исследуемые воды условно можно разделить на 4 типа (табл. 1). Первый тип – гидрокарбонатно-сульфатных кальциево-магниевых вод, характеризуется низкими значениями pH и гидрокарбонат-иона. Во второй тип гидрокарбонатных кальциево-магниевых вод объединяются подземные воды источников Уковский, Назымский, Чапаевский, Кировский и Урманский, минерализация вод в пределах 287–381 мг/дм³. Третий тип выделенных вод (источник Стрельбищенский, руч. Холодок) близок по ионному составу с предыдущим и отличается от него более низкими концентрациями ионов магния. К четвертому типу отнесены воды различного анионно-катионного состава с общей минерализацией от 440 мг/дм³ и выше. Скорее всего, на формирование химического состава вод данного типа оказывают влияние загрязняющие факторы, так как область питания источников Водораздельный, Кедровый, а также ручья Ключевской приходится на частный сектор города.

С увеличением общей минерализации природных вод кислотно-щелочной баланс меняется со слабощелочного, нейтрального на слабокислый (рис. 2), что также может быть связано с влиянием растворенного органического вещества, поступающего с частных хозяйств, расположенных в области питания источников.

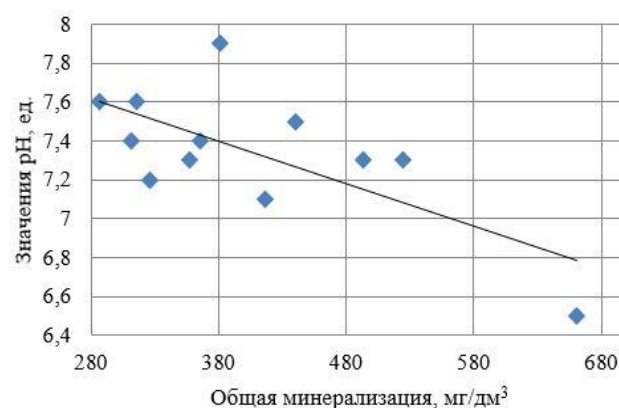


Рис. 2. Зависимость кислотно-щелочного баланса (pH) от общей минерализации в природных водах г. Ханты-Мансийска

Fig. 2. Dependence of acid-base balance (pH) on total mineralization in the natural waters of Khanty-Mansiysk

Таблица 1. Химический состав подземных и поверхностных вод г. Ханты-Мансийска (мг/дм³)

Table 1. Chemical composition of underground and surface waters in Khanty-Mansiysk (mg/dm³)

Компоненты Components	Название объекта/Object name											
	ист. Набережный Naberezhny source	ист. Затонский Zatonskiy source	ист. Уковский Ukovskiy source	ист. Назымский Nazymkiy source	ист. Чапаевский Chapaevskiy source	ист. Кировский Kirovskiy source	ист. Урманский Urmanskiy source	ист. Стрельбищенский Strelbishchenskiy source	руч. Холодок Kholodok stream	руч. Ключевской Klyuchvskoy stream	ист. Водораздельный Vodorazdelny source	ист. Кедровый Kedrovyy source
pH, ед./pH units	7,1	7,2	7,6	7,6	7,3	7,4	7,9	7,3	7,4	7,5	7,3	6,5
Минерализация/Mineralization	417	326	287	316	357	366	381	493	312	440	525	661
HCO ₃ ⁻	170	154	205	220	239	232	242	330	198	213	243	137
SO ₄ ²⁻	125,0	89,0	9,7	15,5	8,4	24,3	37,2	15,1	19,8	70,0	29,2	75,0
Cl ⁻	18,7	6,9	8,3	8,3	18,0	21,4	8,3	32,5	16,6	49,5	98,0	131,0
PO ₄ ³⁻	0,1	0,2	4,0	4,1	4,3	0,3	0,4	3,4	0,2	0,1	0,1	0,1
NO ₃ ⁻	1,8	0,3	0,2	0,5	1,1	1,7	2,8	1,0	1,4	2,1	4,8	141,0
NO ₂ ⁻	0,33	0,02	0,02	0,02	0,62	0,02	0,02	0,09	0,02	0,02	0,17	0,12
NH ₄ ⁺	0,29	0,11	0,12	0,09	0,50	0,10	0,17	0,11	0,20	0,09	0,07	0,02
Ca ²⁺	65	41	42	39	52	65	62	88	55	61	83	112
Mg ²⁺	27,5	24,4	13,4	18,9	14,6	14,6	18,9	17,7	9,2	20,1	12,2	47,0
Na ⁺	8,2	7,6	6,6	10,6	13,4	5,3	5,9	6,9	10,0	20,0	49,0	15,0
K ⁺	0,1	3,1	2,0	3,1	4,6	1,6	3,2	2,2	1,5	3,9	5,7	3,2
Li	0,043	0,035	0,010	0,014	0,013	0,010	0,014	0,036	0,012	0,014	0,005	0,012
Fe	0,53	0,19	0,18	0,44	6,71	0,32	0,46	10,36	0,39	0,31	0,16	<0,05
Mn	0,450	0,001	0,755	0,070	1,132	0,197	0,425	0,024	0,005	0,129	0,002	0,015
Si	11,1	10,8	12,2	12,6	14,3	12,9	15,8	13,1	11,1	12	7,7	13,2
Al	0,000	0,001	0,028	0,042	0,013	0,007	0,001	0,041	0,003	0,002	0,011	0,034
Перманганатная окисляемость, мгО ₂ /дм ³ Oxidability of permanganate, mgO ₂ /dm ³	1,3	5,2	4,7	3,2	3,04	2,8	2,2	6,2	4,6	3,5	4,6	1,6
Состав вод* Waters composition*	HCO ₃ -SO ₄ -Ca-Mg	HCO ₃ -SO ₄ -Ca-Mg	HCO ₃ -Ca-Mg	HCO ₃ -Ca-Mg	HCO ₃ -Ca-Mg	HCO ₃ -Ca-Mg	HCO ₃ -Ca-Mg	HCO ₃ -Ca-(Mg)	HCO ₃ -Ca-(Mg)	HCO ₃ -(SO ₄)-(Cl)-Ca-Mg	HCO ₃ -Cl-Ca-Na	Cl-NO ₃ -HCO ₃ -Ca-Mg

*Примечание: состав вод приведен согласно классификации С.А. Щукарева, т. е. на первом месте указан преобладающий ион; в скобках приведены катионы, процентное содержание которых менее 25 %, но более 20 %.

*Note: water composition is given according to the classification of S.A. Shchukarev, i. e. the predominant ion is indicated in the first place; in parentheses are cations, the percentage of which is less than 25%, but more than 20%.

Среди анионов в пресных водах преобладающим является гидрокарбонат-ион, из катионов – кальций. Соотношение основных ионов с ростом общей минерализации изменяется (рис. 3). Например, четкую тенденцию к увеличению хлорид-ионов и ионов кальция можно проследить на графиках (рис. 3, а, б). По другим ионам явной зависимости от общей минерализации не установлено.

При решении вопросов реконструкции характера геологических процессов, источников вещества, геодинамических условий формирования горных пород [15] широко используются РЗЭ: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tb, Er, Tm, Yb, Lu. В свою очередь эти 15 элементов можно разделить на две группы: легкие (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) и тяжелые (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Общее содержание РЗЭ в подземных и поверхностных водах Самаровского Чугаса изменяется от 4,1 до 602,2 нг/дм³ при среднем 114,3 нг/дм³. Максимальное содержание РЗЭ отмечено в слабокислых водах источника Кедровый (табл. 2), который характеризуется повышенной минерализацией и хлоридно-нитратно-гидрокарбонатным кальциево-магниевым составом. В других пробах воды, относящихся к 4 типу (воды разного анионно-катионного состава), также отмечены высокие концентрации РЗЭ. Например, воды источника Водораздельный имеют повышенные показатели легких РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Eu), а воды ручья Ключевской – тяжелых лантаноидов (Ho, Er, Tm, Yb, Lu). При этом концентрации легких РЗЭ преимущественно в несколько раз превышают концентрации тяжелых РЗЭ, что вполне согласуется с характером распределения РЗЭ в гидросфере.

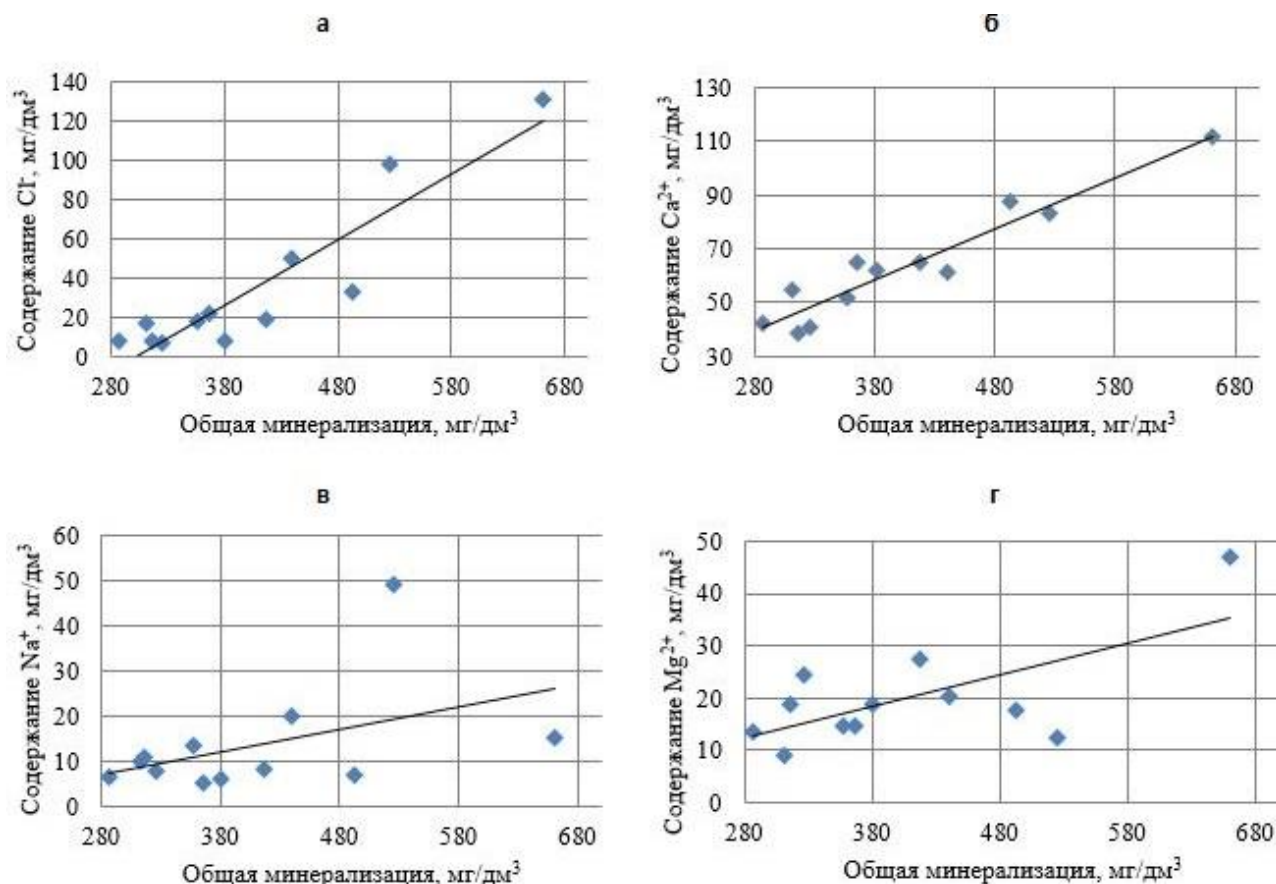


Рис. 3. Зависимость анионов (а) и катионов (б–г) от общей минерализации в природных водах г. Ханты-Мансийска
Fig. 3. Dependence of anions (а) and cations (б–г) on total mineralization in the natural waters of Khanty-Mansiysk

Таблица 2. Распространенность РЗЭ в подземных и поверхностных водах г. Ханты-Мансийска

Table 2. Prevalence of rare-earth elements (REE) in underground and surface waters of Khanty-Mansiysk

Наименование объекта Object name	Легкие РЗЭ/Light REE						Тяжелые РЗЭ/Hard REE								ΣРЗЭ (нг/дм³) ΣREE (ng/dm³)
	нг/дм³/ng/dm³														
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
ист. Набережный Naberezhny source	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	4,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,99
ист. Кедровый/Kedrovyy source	186,5	75,4	36,0	168,3	35,9	11,9	25,0	4,2	23,7	7,0	8,3	1,3	16,9	1,8	602,23
ист. Чапаевский Chapaevskiy source	6,5	16,5	1,9	16,2	9,9	0,9	107,2	0,0	3,3	2,2	3,3	0,0	0,0	0,0	168,05
ист. Затонский/Zatonskiy source	21,5	0,0	4,7	15,9	6,7	8,5	1,7	0,3	3,4	0,9	0,0	0,0	5,3	0,0	68,90
ист. Уковский/Ukovskiy source	9,0	7,0	2,3	13,3	1,5	2,0	1,7	0,0	1,7	0,5	2,7	0,0	0,0	0,0	41,80
ист. Стрельбищенский Strelbishchenskiy source	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,11
ист. Назымский/Nazymskiy source	8,3	6,8	1,4	5,4	0,0	0,9	0,0	0,0	1,8	0,5	0,0	0,0	2,0	0,0	27,16
ист. Кировский/Kirovskiy source	16,2	30,6	4,4	5,4	0,0	5,7	0,0	0,0	1,6	0,1	0,0	0,8	0,0	0,5	65,29
ист. Водораздельный Vodorazdelny source	24,7	33,3	5,8	24,2	5,7	12,0	2,3	0,4	8,4	0,0	7,2	3,5	11,6	2,5	141,62
ист. Урманский/Urmanny source	8,3	15,7	3,4	2,7	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	31,03
руч. Холодок/Kholodok stream	12,5	31,2	4,9	0,0	0,0	3,0	6,2	0,0	5,6	0,9	2,0	1,3	0,0	0,5	68,06
руч. Ключевской Klyuchvskoy stream	7,8	15,7	4,4	11,9	0,0	6,0	0,0	0,0	6,1	8,3	19,1	6,5	49,4	13,3	148,47
кларки элементов морской воды clarkes of sea water elements	3	1,2	0,6	2,5	0,5	0,1	0,7	0,1	0,8	0,2	0,7	0,2	0,8	0,2	11,65
кларки элементов речной воды clarkes of river water elements	50	80	7	40	8	1	8	1	5	1	4	1	4	1	211

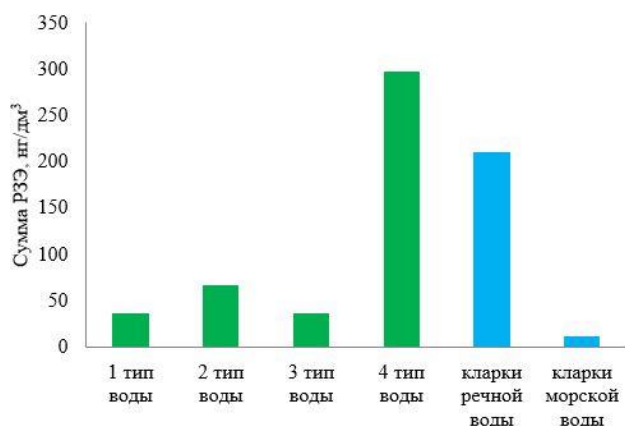


Рис. 4. Распространенность РЗЭ в природных водах г. Ханты-Мансийска: 1 тип вод характеризуется $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ анионно-катионным составом, 2 тип вод – это воды $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ состава, 3 тип вод – $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ состав вод, к 4 типу вод относятся воды разнообразного анионно-катионного состава

Fig. 4. Prevalence of REE in the natural waters of Khanty-Mansiysk: 1 type of water is characterized by $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ anion-cationic composition, 2 type of water is $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ composition, 3 type of $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ water composition, 4 type of water is various anion-cationic composition water

Сравнение концентраций РЗЭ в подземных и поверхностных водах природного парка Самаровский Чугас с кларками гидросферы показало (рис. 4) их превышение над кларками морских вод, с одной стороны. С другой, сумма РЗЭ в водах источников и ручьев значительно меньше, чем кларки речных вод, исключение составляют воды повышенной минерализации с различным анионно-

катионным составом (табл. 1). Высокие показатели суммарного содержания РЗЭ в водах 4 типа (разного анионно-катионного состава) обусловлены, вероятно, наиболее благоприятными геохимическими условиями для накопления этих элементов, которые складываются в зоне распространения данного типа вод на исследуемой территории.

Химические свойства РЗЭ определяют их миграционную активность в процессах взаимодействия вод с вмещающими породами [16]. Для изучения распространенности РЗЭ в разных типах вод, отобранных на площади исследования, было выполнено нормирование относительно североамериканского сланца (North American Shale Composite – NASC). Содержание РЗЭ в водах существенно различается по типам вод (рис. 5). Минимальными соотношениями РЗЭ к NASC характеризуются гидрокарбонатные кальциевые воды, максимальными – воды разного анионно-катионного состава. При этом в водах 1 и 4 типов выявлена отрицательная цериевая аномалия.

Данное нормирование не является единственным способом для отражения изменений изучаемого состава РЗЭ [4]. Использование кларков РЗЭ морских и речных вод позволит учесть особенности поведения РЗЭ в водах (рис. 6). Профиль распределения РЗЭ при нормировании на кларк морской воды (рис. 6, а) имеет несколько другой вид, по сравнению с рис. 5 – более сглаженный, с отсутствием «всплесков» тяжелых лантаноидов. При нормировке содержаний РЗЭ на кларк речных вод (рис. 6, б) профиль почти повторяет все аномалии, выявленные на рис. 5.

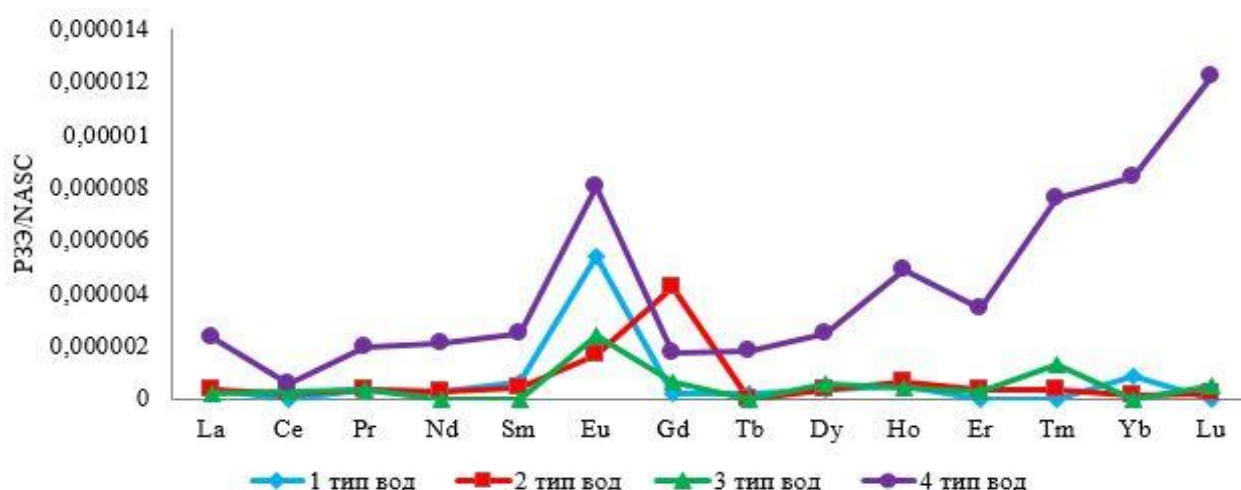


Рис. 5. Профиль распределения РЗЭ в водах г. Ханты-Мансийска при нормировании на NASC: 1 тип вод характеризуется $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ анионно-катионным составом, 2 тип вод – это воды $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ состава, 3 тип вод – $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ состав вод, к 4 типу вод относятся воды разнообразного анионно-катионного состава

Fig. 5. Distribution profile of REE in the waters of Khanty-Mansiysk under the NASC rating: 1 type of water is characterized by a $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ anion-cation composition, 2 type of water is $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ water composition, 3 type of water is $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ water composition, 4 types of water are various anion-cation composition waters

Согласно анализу профилей распределения РЗЭ (рис. 5, 6) установлена положительная аномалия Eu в водах 1, 3 и 4 типов. Воды гидрокарбонатного кальциево-магниевого состава (2 тип) имеют положительную аномалию Gd, Eu и Ce (по убывающей). В гидрокарбонатных кальциевых водах (3 тип) помимо европия присутствует небольшая аномалия цезия при нормировании на кларк морской воды. Воды разного анионно-катионного состава при нормировании на сланец и кларк речной воды характеризуются, помимо европия, аномалиями гольмия, тулия, иттербия и лютеция.

Сравнение профилей распределения РЗЭ и выявленный характер их распределения в водах разного состава показали, что использование нормирования по кларку морской воды не является показательным. Уровень содержания РЗЭ в подземных и поверхностных водах г. Ханты-Мансийска, вероятней всего, определяется концентрациями анализируемых элементов в породах, с которыми вода контактирует, и временем этого взаимодействия [17, 18].

На распространенность РЗЭ и уровень их концентрирования в природных водах оказывают влияние разные факторы [16], в первую очередь внутренние (окисление, восстановление, летучесть, растворимость и др.) свойства самих элементов и только потом – внешние факторы (климатические условия, геологическая среда, геохимические процессы и др.). Все РЗЭ имеют высокую корреляционную зависимость друг от друга (табл. 3). При оценке корреляционной связи между элементами применялась шкала Чеддока [19], которая отображает коэффициент корреляции как качественную характеристику силы связи между рассматриваемыми переменными (табл. 3). Коэффициенты корреляции Пирсона показывают высокий уровень связи, изменяясь в пределах от 0,82–0,90 – лютеций со всеми другими РЗЭ, до 0,92–1,00 между всеми остальными лантаноидами. Высокая корреляционная связь, проявляемая во всех исследуемых водах на уровне 0,97–1,0, указывает на вероятность единого происхождения природных вод Самаровского Чугаса.

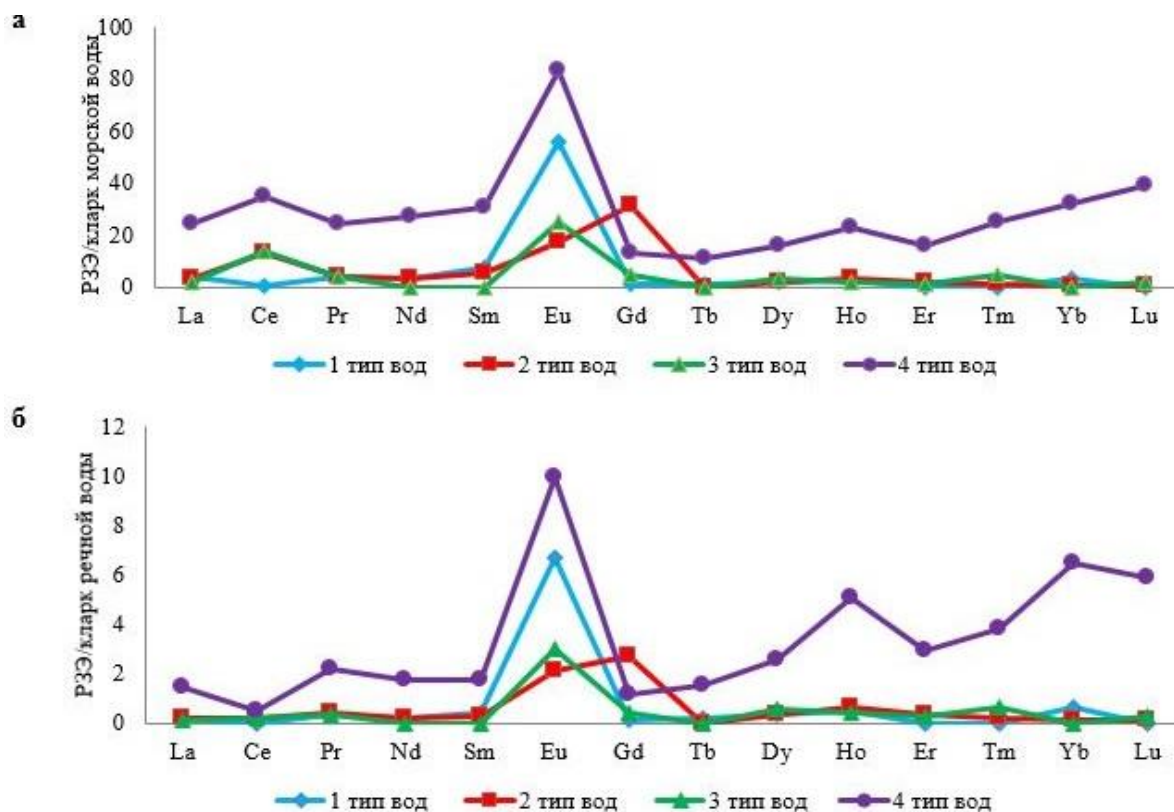


Рис. 6. Профиль распределения РЗЭ в водах г. Ханты-Мансийска при нормировании на кларк морской воды (а) и кларк речной воды (б): 1 тип вод характеризуется $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ анионно-катионным составом, 2 тип вод – это воды $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ состава, 3 тип вод – $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ состав вод, к 4 типу вод относятся воды разнообразного анионно-катионного состава

Fig. 6. Distribution profile of REE in waters of Khanty-Mansiysk under sea water (a) and river water (b) clark rating: 1 type of water is characterized by $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ anion-cation composition, 2 type of water is $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ composition, 3 type of water is $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ water composition, 4 type of water is various anion-cation composition water

Таблица 3. Результаты корреляционного анализа по химическому составу природных вод г. Ханты-Мансийска

Table 3. Results of correlation analysis by chemical composition of natural waters in Khanty-Mansiysk

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1,00													
Ce	0,99	1,00												
Pr	1,00	0,99	1,00											
Nd	1,00	0,99	1,00	1,00										
Sm	0,98	0,98	0,98	0,99	1,00									
Eu	0,99	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00								
Gd	1,00	0,98	1,00	0,99	0,98	0,99	1,00							
Tb	0,98	0,97	0,98	0,99	0,98	0,99	0,98	1,00						
Dy	1,00	0,99	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00					
Ho	0,98	0,95	0,98	0,98	0,96	0,97	0,99	0,98	0,97	1,00				
Er	0,99	0,95	0,98	0,98	0,98	0,98	0,99	0,99	0,98	0,99	1,00			
Tm	0,97	0,93	0,97	0,97	0,97	0,98	0,98	0,98	0,97	0,99	1,00	1,00		
Yb	0,98	0,96	0,98	0,98	0,98	0,99	0,99	1,00	0,98	0,99	1,00	1,00	1,00	
Lu	0,89	0,82	0,88	0,88	0,89	0,90	0,92	0,92	0,88	0,95	0,95	0,97	0,95	1,00

Уровень концентрации РЗЭ в донных отложениях и продуктах вторичного минералообразования на несколько порядков выше, чем в подземных и поверхностных водах (табл. 4, 5). Сумма РЗЭ в донных отложениях меняется от 7,81 мг/кг в источнике Набережный до 45,41 мг/кг в источнике Назымский, при среднем значении 23,36 мг/кг. Продукты вторичного минералообразования характеризуются более высокими показателями РЗЭ, чем донные отложения – среднее содержание РЗЭ составляет 42,30 мг/кг при диапазоне 3,16–131,58 мг/кг. Минимальные концентрации РЗЭ отмечены в окислах ржавого цвета источника Набережный, что, вероятно, свидетельствует о медленно протекающих процессах высаживания этих элементов из раство-

ра. Максимальные значения РЗЭ установлены в твердом осадке, собранном на валунах в источнике Урманый, что обусловлено активными миграционными процессами перехода РЗЭ из воды в продукты вторичного минералообразования. К сожалению, не во всех источниках по разным причинам были отобраны донные отложения или продукты вторичного минералообразования. К таким источникам относится Кедровый, который характеризуется аномально высоким содержанием лантаноидов в водах, но каптированный бетонным кольцами в виде колодца полностью исключает возможность отбора твердого осадка для исследований, что не позволяет детально изучить процессы миграции РЗЭ во всех точках наблюдения.

Таблица 4. Распространенность РЗЭ в донных отложениях г. Ханты-Мансийска

Table 4. Prevalence of REE in ground deposits in Khanty-Mansiysk

Наименование объекта Object name	Легкие РЗЭ/Light REE						Тяжелые РЗЭ/Hard REE								ΣРЗЭ (мг/кг) ΣREE (mg/kg)
	мг/кг/mg/kg														
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
ист. Набережный Naberezhny source	1,2	3,7	0,34	1,3	0,27	0,11	0,28	0,04	0,21	0,04	0,11	0,016	0,11	0,016	7,8
ист. Чапаевский Chapaevskiy source	4,9	13,8	1,34	4,9	1,01	0,25	1,07	0,14	0,76	0,15	0,40	0,058	0,31	0,045	29,2
ист. Затонский Zatonskiy source	3,7	10,9	0,99	3,5	0,75	0,17	0,78	0,10	0,53	0,10	0,27	0,038	0,20	0,028	22,1
ист. Уковский Ukovskiy source	2,5	7,0	0,65	2,3	0,49	0,10	0,46	0,06	0,28	0,05	0,13	0,020	0,11	0,013	14,1
ист. Стрельбищенский Strelbishchenskiy source	4,9	13,2	1,27	4,9	1,09	0,23	1,02	0,14	0,69	0,14	0,37	0,054	0,31	0,041	28,4
ист. Назымский Nazymskiy source	8,4	19,3	2,11	8,3	1,71	0,41	1,96	0,25	1,33	0,23	0,66	0,088	0,60	0,082	45,4
ист. Кировский Kirovskiy source	3,1	6,7	0,74	2,9	0,60	0,12	0,61	0,08	0,38	0,07	0,18	0,025	0,16	0,023	15,6
ист. Водораздельный Vodorazdelny source	2,2	5,6	0,54	2,1	0,38	0,08	0,40	0,05	0,25	0,04	0,12	0,016	0,09	0,013	11,9
ист. Урманый Urmanny source	6,6	14,2	1,53	6,2	1,23	0,28	1,36	0,17	0,90	0,17	0,46	0,063	0,39	0,056	33,6
руч. Холодок Kholodok stream	5,1	11,9	1,23	4,8	0,96	0,22	1,11	0,14	0,72	0,13	0,33	0,045	0,27	0,040	27,1
руч. Ключевской Klyuchvskov stream	4,0	9,8	0,97	4,0	0,81	0,17	0,77	0,09	0,50	0,09	0,22	0,032	0,20	0,028	21,7

Таблица 5. Распространенность РЗЭ в продуктах вторичного минералообразования г. Ханты-Мансийска

Table 5. Prevalence of REE in secondary mineral formation products in Khanty-Mansiysk

Наименование объекта Object name	Легкие P33/Light REE						Тяжелые P33/Hard REE								ΣP33 (мг/кг) ΣREE (mg/kg)
	мг/кг/mg/kg														
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
ист. Набережный Naberezhny source	0,5	1,2	0,15	0,6	0,12	0,11	0,13	0,02	0,10	0,02	0,06	0,009	0,05	0,010	3,2
ист. Чапаевский Chapaevskiy source	3,5	7,7	0,86	3,6	0,94	0,28	0,96	0,12	0,65	0,14	0,35	0,052	0,32	0,052	19,5
ист. Затонский Zatonskiy source	15,7	36,3	3,82	14,4	3,03	0,84	3,52	0,44	2,20	0,41	1,12	0,154	0,93	0,128	82,9
ист. Уковский Ukovskiy source	6,2	13,3	1,50	5,6	1,23	0,28	1,31	0,17	0,90	0,15	0,44	0,058	0,38	0,059	31,6
ист. Стрельбищенский Strelbishchenskiy source	3,2	6,6	0,68	2,7	0,70	0,33	0,63	0,09	0,57	0,11	0,30	0,044	0,29	0,043	16,2
ист. Кировский Kirovskiy source	9,1	19,5	2,11	8,6	2,03	0,49	1,82	0,25	1,44	0,27	0,82	0,101	0,58	0,097	47,2
ист. Водораздельный Vodorazdelniy source	4,2	8,7	1,01	3,7	0,76	0,22	0,82	0,11	0,61	0,11	0,31	0,041	0,26	0,041	20,9
ист. Урманский Urmanniy source	26,7	51,6	6,20	25,3	5,28	1,30	5,64	0,72	3,88	0,77	2,09	0,255	1,57	0,230	131,6
руч. Ключевской Klyuchvskov stream	5,1	12,5	1,31	4,9	0,99	0,24	1,01	0,13	0,72	0,14	0,35	0,046	0,27	0,038	27,7

Профили распределения РЗЭ в твердой фазе при нормировании на NASC имеют более сглаженный пологий вид с подъемом кривой в области европия и гадолиния для продуктов вторичного минералообразования. По донным отложениям вид профиля еще более ровный, с преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми (рис. 7).

Корреляционная зависимость между РЗЭ твердой фазы (донные отложения и продукты вторичного минералообразования) (табл. 6, 7) несколько ниже, чем в водах (табл. 3). Самая низкая связь между РЗЭ установлена в донных отложениях (табл. 6) между легкими РЗЭ и тяжелыми лантаноидами (Lu, Yb, Tm). Коэффициенты корреляции Пирсона меняются от слабой (0,43) до очень высокой (1,0). Это свидетельствует о разнообразном

составе донных отложений: от растительного опада, подвергшегося процессам разложения, до песчано-гравийного материала с примесью глинистых фракций. В окислах и твердом осадке взаимосвязь между химическими элементами выше (табл. 7): коэффициенты корреляции указывают на среднюю – очень высокую зависимость ($0,5 < r_{xy} < 1,0$).

Европий и лютеций проявляют средний уровень корреляции с легкими лантаноидами ($0,5 < r_{xy} < 0,7$ по шкале Чеддока [19]). При взаимодействии с тяжелыми РЗЭ коэффициент корреляции повышается, указывая на высокую и очень высокую взаимосвязь. Это, вероятно, обусловлено сходством внутренних свойств и миграционной подвижности данных элементов в твердой фазе.

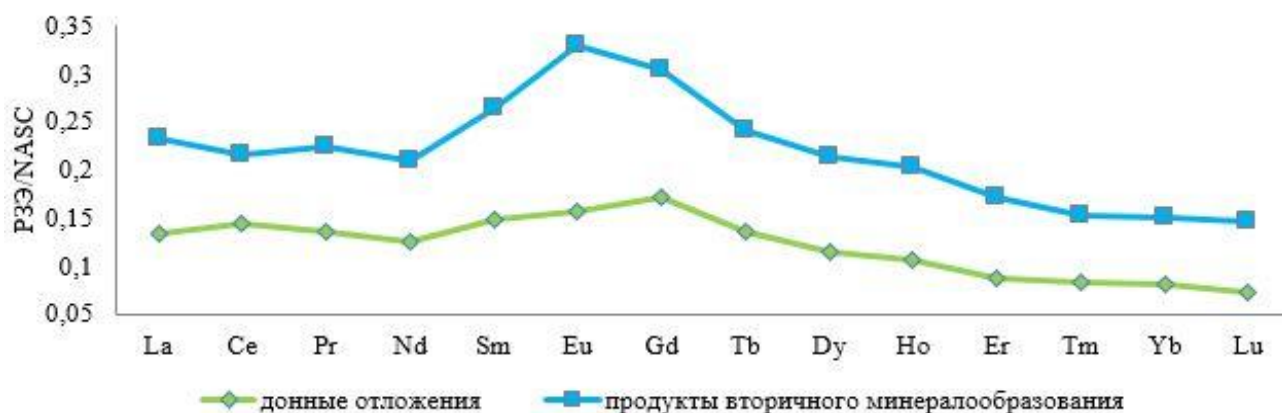


Рис. 7. Профиль распределения РЗЭ в донных отложениях и продуктах вторичного минералообразования при нормировании на NASC

Fig. 7. Profile of REE distribution in ground deposits and secondary mineral formation products in NASC rationing

Таблица 6. Результаты корреляционного анализа по химическому составу донных отложений г. Ханты-Мансийска

Table 6. Results of correlation analysis for chemical composition of ground deposits in Khanty-Mansiysk

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1,00													
Ce	1,00	1,00												
Pr	1,00	1,00	1,00											
Nd	0,99	1,00	1,00	1,00										
Sm	0,97	0,98	0,98	0,71	1,00									
Eu	0,62	0,66	0,66	0,71	0,77	1,00								
Gd	0,94	0,95	0,95	0,97	0,98	0,85	1,00							
Tb	0,94	0,95	0,95	0,97	0,99	0,86	1,00	1,00						
Dy	0,88	0,90	0,90	0,93	0,95	0,92	0,99	0,99	1,00					
Ho	0,79	0,82	0,82	0,86	0,89	0,97	0,95	0,95	0,99	1,00				
Er	0,72	0,75	0,75	0,79	0,83	0,99	0,91	0,91	0,96	0,99	1,00			
Tm	0,63	0,67	0,67	0,72	0,76	1,00	0,86	0,86	0,92	0,97	0,99	1,00		
Yb	0,61	0,65	0,64	0,70	0,75	1,00	0,84	0,84	0,91	0,96	0,99	1,00	1,00	
Lu	0,43	0,48	0,47	0,53	0,59	0,97	0,71	0,71	0,80	0,89	0,94	0,97	0,98	1,00

Таблица 7. Результаты корреляционного анализа по химическому составу продуктов вторичного минералообразования г. Ханты-Мансийска

Table 7. Results of correlation analysis for chemical composition of secondary mineral formation products in Khanty-Mansiysk

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1,00													
Ce	0,99	1,00												
Pr	1,00	1,00	1,00											
Nd	1,00	0,99	1,00	1,00										
Sm	0,99	0,98	0,99	1,00	1,00									
Eu	0,58	0,53	0,57	0,64	0,66	1,00								
Gd	0,97	0,95	0,97	0,99	0,99	0,75	1,00							
Tb	0,95	0,92	0,95	0,97	0,98	0,79	1,00	1,00						
Dy	0,91	0,87	0,91	0,94	0,94	0,85	0,98	0,99	1,00					
Ho	0,86	0,82	0,86	0,89	0,91	0,90	0,95	0,98	0,99	1,00				
Er	0,84	0,79	0,83	0,87	0,89	0,92	0,94	0,96	0,99	1,00	1,00			
Tm	0,74	0,68	0,73	0,78	0,80	0,97	0,87	0,91	0,95	0,98	0,99	1,00		
Yb	0,77	0,72	0,77	0,82	0,83	0,95	0,90	0,93	0,97	0,99	0,99	1,00	1,00	
Lu	0,69	0,63	0,68	0,74	0,76	0,97	0,83	0,88	0,93	0,96	0,97	1,00	0,99	1,00

Заключение

Исходя из вышесказанного видно, что подземные и поверхностные воды природного парка Самаровский Чугас почти не различаются по химическому составу. С повышением минерализации природных вод наблюдается рост концентрации хлорид-ионов, а также ионов кальция, магния и натрия. Также увеличение общей минерализации вод приводит к смене кислотно-щелочного показателя водной среды – pH становится слабокислой. По ионному составу природные воды условно подразделяются на четыре типа, которые различаются между собой не только содержанием макрокомпонентов, но и характером распределения РЗЭ. Минимальным содержанием суммы РЗЭ характеризуются гидрокарбонатные кальциевые воды. Максимальные концентрации отмечены в хлоридно-нитратно-гидрокарбонатных кальциево-магниевых водах источника Кедровый, сумма РЗЭ составляет 602,3 нг/дм³. Таким образом, исследования распределения РЗЭ в природных водах показали, что ми-

грационная подвижность РЗЭ зависит от кислотно-щелочного показателя среды [17], увеличиваясь с понижением pH.

Концентрация РЗЭ в гидрокарбонатных водах разного катионного состава (воды 1, 2 и 3 типов) с одной стороны сопоставимы с кларками морской воды, а с другой, содержания РЗЭ в подземных и поверхностных водах значительно меньше кларка речных вод. При этом в гидрокарбонатных водах присутствуют преимущественно легкие РЗЭ, на их долю приходится 79–92 %, в хлоридно-нитратно-гидрокарбонатных водах (4 типа) содержание тяжелых лантаноидов увеличивается до 36 %, что может быть обусловлено влиянием антропогенного загрязнения, на вероятность которого указывают и другие исследователи [20].

Разные подходы к нормированию РЗЭ в водах показали положительные аномалии европия преимущественно для всех типов вод, за исключением гидрокарбонатных кальциево-магниевых вод, для которых установлена аномалия гадолиния. В водах

разного анионно-катионного состава ($\text{Cl-NO}_3\text{-HCO}_3\text{-Ca-Mg}$, $\text{HCO}_3\text{-(SO}_4\text{)-(Cl)-Ca-Mg}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca-Na}$) выявлены аномалии гольмия, тулия, иттербия и лютеция при нормировании на кларк речной воды и NASC, что говорит о высокой миграционной способности этих элементов в водной среде. Донные отложения характеризуются аномалией гадолиния, а продукты вторичного минералообразования – европия при нормировании к североамериканскому сланцу.

Высокий коэффициент корреляции РЗЭ в водах свидетельствует об их высокой миграционной активности преимущественно в жидком виде. Помимо этого, происходят процессы перераспределения РЗЭ в воде и донных отложениях с последующим высаживанием средних лантаноидов в составе продуктов вторичного минералообразования, что несколько расходится с данными [21, 22] о слабой миграционной способности легких элементов. При этом анализ профиля распределения РЗЭ показал

наличие положительных аномалий ряда элементов практически во всех водах, независимо от макроионного состава, за исключением вод 4 типа. Данный тип вод характеризуется пестрым ионным составом, повышенной минерализацией и нейтральной, слабокислой средой.

Таким образом, распределение РЗЭ в водах, донных отложениях и продуктах вторичного минералообразования (окислах и твердом осадке на валунах и гальке) обусловлено особенностями подвижности лантаноидов и их способностью сорбироваться на твердых частицах. РЗЭ наиболее активно мигрируют в растворе, поступая из вмещающих отложений, донных осадков, и в последующем, в ходе геохимических процессов, за счет сорбционных процессов, в виде продуктов вторичного минералообразования из раствора выпадают преимущественно средние лантаноиды (Sm, Eu, Gd, и Tb), которые наиболее растворимы в кислых средах [23], не характерных для исследуемых объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельникова А.Д., Рогова О.Б., Столбова В.В. Лантаноиды в почве: поступление, содержание, влияние на растения, генотоксичность (обзор) // Почвоведение. – 2021. – № 1. – С. 100–119.
2. Чудаев О.В., Чудаева В.А. Микроэлементы и элементы редкоземельной группы в минеральных водах Приморья // Геология и горное дело в Приморье прошлом, настоящем и будущем. – Владивосток: Дальнаука, 2000. – С. 93–96.
3. Геохимические особенности поведения редкоземельных элементов в водах Дальнего Востока России в условиях природных и антропогенных аномалий / О.В. Чудаев, Н.А. Харитонов, Г.А. Челноков, И.В. Брагин, Е.Г. Калитина. – Владивосток: Дальнаука, 2017. – 152 с.
4. Гусева Н.В., Копылова Ю.Г., Леушина С.К. Распространенность редкоземельных элементов в природных водах Хакасии // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 1. – С. 141–146.
5. Дребот В.В., Лепокурова О.Е. Распределение редкоземельных элементов в природных водах района Торейских озер как результат взаимодействия в системе вода-порода // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Труды V Всероссийской научной конференции с международным участием имени профессора С.Л. Шварцева. – Томск, 16–21 октября 2023. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – С. 8–12.
6. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-алинской складчатой области (Дальний восток России) / Н.А. Харитонов, Е.А. Вах, Г.А. Челноков, О.В. Чудаев, И.А. Александров, И.В. Брагин // Тихоокеанская геология. – 2016. – Т. 35. – № 2. – С. 68–83.
7. Rare earth elements and yttrium as tracers of waste/rock-groundwater interactions / D.I. Cendon, B. Rowling, C.E. Hughes, T.E. Payne, S.I. Hankin, J.J. Harrison, M.A. Peterson, A. Stopic, H. Wong, P. Gadd // Science of The Total Environment. – 2022. – Vol. 830. – P. 1–15.
8. Anthropogenic rare earth elements in urban lakes: their spatial distributions and tracing application / Y. Liu, Q. Wu, H. Jia, Z. Wang, S. Gao, J. Zeng // Chemosphere. – 2022. – Vol. 300. – P. 1–10.
9. Lanthanide concentrations in freshwater plants and molluscs, related to those in surface water, pore water and sediment. A case study in The Netherlands / L. Weltje, H. Heidenreich, W. Zhu, H.T. Wolterbeek, S. Korhammer, J.J.M. Goeij, B. Markert // Sci Total Environ. – 2002. – Mar 8. – Vol. 286 (1-3). – P. 191–214. DOI: 10.1016/S0048-9697(01)00978-0.
10. Кусковский В.С., Платонов Е.П. Необходимость организации мониторинга подземных вод на территории парка «Самаровский Чугас» (г. Ханты-Мансийск) // Пути реализации нефтегазового потенциала Ханты-Мансийского автономного округа. Т. 3: Седьмая научно-практическая конференция. – Ханты-Мансийск, 2004. – С. 262–268.
11. Лукьяненко А.А., Иванова Л.И., Коржов Ю.В. Геохимическая типизация и особенности формирования ионного состава поверхностных вод Самаровского останца // Проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии: Материалы Всероссийской научной конференции, посвященная 80-летию кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Томского политехнического университета. – Томск: Изд-во НТЛ, 2011. – С. 364–367.
12. Романова Т.И., Хвасцевская А.А., Копылова Ю.Г. Распространенность химических элементов в подземных водах природного парка Самаровский Чугас (г. Ханты-Мансийск) // Вопросы устойчивого развития общества. – 2020. – № 9. – С. 534–546.
13. Романова Т.И., Копылова Ю.Г. Разновидности геохимических типов вод родников г. Ханты-Мансийска // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Труды V Всероссийской научной конференции с международным участием имени профессора С.Л. Шварцева – Томск, 16–21 октября 2023 – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – С. 292–296.

14. География и экология города Ханты-Мансийска и его природного окружения / под ред. проф. В.И. Булатова. – Ханты-Мансийск: Изд-во ОАО «Информационно-издательский центр», 2007. – 187 с.
15. Радиоактивные (Th, U) и редкоземельные элементы в природных водах центрального Сихотэ-Алиня (Приморский край) / А.В. Ветошкина, И.Ю. Чекрызов, А.М. Паничев, Е.А. Вах, Н.В. Барановская, Т.Н. Луценко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 1. – С. 45–56.
16. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // Литология и полезные ископаемые. – 2004. – № 4. – С. 339–358.
17. Вах Е.А. Геохимия редкоземельных элементов в природных и техногенных водах юга Дальнего Востока России. – Владивосток: Дальневосточный федеральный университет, 2014. – 168 с.
18. Sholkovitz E.R. The aquatic geochemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // Aquatic Geochemistry. – 1995. – Vol. 1. – P. 1–34.
19. Chaddock R.E. Principles and methods of statistics. – Boston, New York: Houghton Mifflin Company, 1925. – 471 p.
20. Kulaksiz S., Bau M. Rare earth elements in the Rhine river, Germany: first case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere // Environ. Intern. – 2011. – Vol. 37. – P. 973–979.
21. Gimeno M.J., Auque L.F., Nordstrom D.K. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effect of aluminum // Chem. Geol. – 2000. – Vol. 165. – P. 167–180.
22. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Vakh E.A. Rare earth elements in high pressure CO₂ groundwater from volcanic-sedimentary bedrocks of Sikhote-Alin ridge, Russia // Global Groundwater Resources and Management / Ed. by B.S. Paliwal. – Jodhpur: Scientific Publishers, 2009. – P. 311–329.
23. Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Rare earth elements in river waters // Earth Planet. Sci. Lett. – 1988. – Vol. 89. – P. 35–47.

Информация об авторах

Татьяна Ивановна Романова, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, доцент Высшей нефтяной школы Югорского государственного университета, Россия, 628011, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16. tirom@inbox.ru

Коротков Михаил Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, доцент Инженерной школы цифровых технологий Югорского государственного университета, Россия, 628011, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16. m_korotkov@ugrasu.ru

Коржов Юрий Владимирович, кандидат химических наук, доцент Высшей нефтяной школы Югорского государственного университета, Россия, 628011, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16. ukor1962@mail.ru

Поступила в редакцию: 24.01.2024

Поступила после рецензирования: 15.03.2024

Принята к публикации: 16.05.2024

REFERENCES

1. Kotelnikova A.D., Rogova O.B., Stolbova V.V. Lantanoids in soil: intake, content, effect on plants, genotoxicity (review). *Soil science*, 2021, no 1, pp. 100–119. (In Russ.)
2. Chudaev O.V., Chudaeva V.A. Microelements and elements of a rare-earth group in the mineral waters of Primorye. *Geology and mining in Primorye past, present and future*. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2000. pp. 93–96. (In Russ.)
3. Chudaev O.V., Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Bragin I.V., Kalitina E.G. *Geochemical features of the behavior of rare earths in the waters of the Russian Far East under natural and anthropogenic anomalies*. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2017. 152 p. (In Russ.)
4. Guseva N.V., Kopylova Yu.G., Leushishina S.K. Prevalence of rare earths in the natural waters of Khakassia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 322, no. 1, pp. 141–146. (In Russ.)
5. Drebot V.V., Lepokurova O.E. Distribution of rare earths in the natural waters of the Torey Lakes region as a result of interaction in the water-rock system. *Geological evolution of professor interaction with rocks. Works of the V All-Russian Scientific Conference with international participation named after Professor S.L. Shvartsev*. Tomsk, October 16–21, 2023. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. House, 2023. pp. 8–12. (In Russ.)
6. Kharitonova N.A., Vakh E.A., Chelnokov G.A., Chudaev O.V., Aleksandrov I.A., Bragin I.O. Geochemistry of rare-earths in the groundwater of the Sikhote-Alin folded region (Far East of Russia). *Pacific geology*, 2016, vol. 35, no. 2, pp. 68–83. (In Russ.)
7. Cendon D.I., Rowling B., Hughes C.E., Payne T.E., Hankin S.I., Harrison J.J., Peterson M.A., Stopic A., Wong H., Gadd P. Rare earth elements and yttrium as tracers of waste/rock-groundwater interactions. *Science of The Total Environment*, 2022, vol. 830, pp. 1–15.
8. Liu Y., Wu Q., Jia H., Wang Z., Gao S., Zeng J. Anthropogenic rare earth elements in urban lakes: Their spatial distributions and tracing application. *Chemosphere*, 2022, vol. 300, pp. 1–10.
9. Weltje L., Heidenreich H., Zhu W., Wolterbeek H.T., Korhammer S., Goeij J.J.M., Markert B. Lanthanide concentrations in freshwater plants and molluscs, related to those in surface water, pore water and sediment. A case study in The Netherlands. *Sci Total Environ*, 2002, Mar 8, vol. 286 (1–3), pp. 191–214. DOI: 10.1016/S0048-9697(01)00978-0.
10. Kuskovskiy V.S., Platonov E.P. The need to organize monitoring of groundwater on the territory of the Samarovsky Chugas park (Khanty-Mansiysk). *Ways to realize the oil and gas potential of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug*. Vol. 3. *Seventh Scientific and Practical Conference*. Khanty-Mansiysk, 2004. pp. 262–268. (In Russ.)
11. Lukyanenko A.A., Ivanova L.I., Korzhov Yu.V. Hydrochemical typification and features of the formation of the ion composition of the surface waters of the Samarov remnant. *Problems of hydrogeology, engineering geology and hydrogeoecology. Materials*

- of the All-Russian scientific conference dedicated to the 80th anniversary of the Department of Hydrogeology, Engineering Geology and Hydrogeoecology of Tomsk Polytechnic University. Ed. by S.L. Shvartsev. Tomsk, NTL Publ. House, 2011. pp. 364–367. (In Russ.)
12. Romanova T.I., Khvashchevskaya A.A., Kopylova Yu.G. The prevalence of chemical elements in the groundwater of the Samarovsky Chugas Natural Park (Khanty-Mansiysk). *Issues of sustainable development of society*, 2020, no. 9, pp. 534–546. (In Russ.)
 13. Romanova T.I., Kopylova Yu.G. Varieties of geochemical water types of springs in Khanty-Mansiysk. *Geological evolution of the interaction of water with rocks. Proc. of the V All-Russian Scientific Conference with international participation named after Professor S.L. Shvartsev*. Tomsk, October 16–21, 2023. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. House, 2023. pp. 292–296. (In Russ.)
 14. *Geography and ecology of the city of Khanty-Mansiysk and its natural environment*. Ed. by Prof. V.I. Bulatov. Khanty-Mansiysk, JSC «Information and Publishing Center» Publ. House, 2007. 187 p. (In Russ.)
 15. Vetoshkina A.V., Chekryzhov I.Yu., Panichev A.M., Vakh E.A., Baranovskaya N.V., Lutsenko T.N. Radioactive (Th, U) and rare-earths elements in the natural waters of the central Sikhote-Alin (Primorsky Territory). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 1, pp. 45–56. (In Russ.)
 16. Dubinin A.V. Geochemistry of rare earths in the ocean. *Lithology and Minerals*, 2004, no. 4, pp. 339–358. (In Russ.)
 17. Vakh E.A. *Geochemistry of rare-earth elements in the natural and man-caused waters of the south of the Russian Far East*. Vladivostok, Far Eastern Federal University Publ., 2014. 168 p. (In Russ.)
 18. Sholkovitz E.R. The aquatic geochemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry*, 1995, vol. 1, pp. 1–34.
 19. Chaddock R.E. *Principles and methods of statistics*. Boston, New York, Houghton Mifflin Company, 1925. 471 p.
 20. Kulaksiz S., Bau M. Rare earth elements in the Rhine river, Germany: first case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environ. Intern.*, 2011, vol. 37, pp. 973–979.
 21. Gimeno M.J., Auque L.F., Nordstrom D.K. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effect of aluminum. *Chem. Geol.*, 2000, vol. 165, pp. 167–180.
 22. Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Vakh E.A. Rare earth elements in high pressure CO₂ groundwater from volcanic-sedimentary bedrocks of Sikhote-Alin ridge, Russia. *Global Groundwater Resources and Management*. Ed. by B.S. Paliwal. Jodhpur, Scientific Publ., 2009. pp. 311–329.
 23. Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1988, vol. 89, pp. 35–47.

Information about the authors

Tatiana I. Romanova, Cand. Sc., Associate Professor, Ugra State University, 16, Chekhov street, Khanty-Mansiysk, 628012, Russian Federation. tirom@inbox.ru

Mihail G. Korotkov, Cand. Sc., Associate Professor, Ugra State University, 16, Chekhov street, Khanty-Mansiysk, 628012, Russian Federation. m_korotkov@ugrasu.ru

Yuri V. Korzhov, Cand. Sc., Associate Professor, Ugra State University, 16, Chekhov street, Khanty-Mansiysk, 628012, Russian Federation. ykor1962@mail.ru

Received: 24.01.2024

Revised: 15.03.2024

Accepted: 16.05.2024

УДК 546.56'281-022.532:533.9.07
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4487
Шифр специальности ВАК: 2.4.4

Формирование наноразмерных силицидов меди в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы

Д.С. Никитин¹✉, А.Р. Насырбаев¹, И.И. Шаненков^{2,1},
Ю.Н. Вымпина¹, А.А. Сивков¹, Е.Г. Орлова¹

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

² Тюменский государственный университет, Россия, г. Тюмень

✉ nikitindmsr@yandex.ru

Аннотация. **Актуальность** исследования связана с поиском подходящих материалов для создания нового поколения анодов в литий-ионных аккумуляторах, обладающих не только большой емкостью, но и высокой электропроводностью. С этой целью предпринимались попытки использовать кремний Si, имеющий высокую удельную емкость, вместо графита С, однако этот материал не обладает высокой электропроводностью. Силициды меди, помимо высокой удельной емкости, обладают большими значениями электропроводности, а также не вступают в реакции с литием в процессе эксплуатации, поэтому могут быть использованы для решения задач по разработке вышеупомянутых литий-ионных анодов. **Цель:** получить дисперсные материалы в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы системы Cu-Si-C. **Объекты:** дисперсные материалы, полученные в системе Cu-Si-C. **Методы:** плазмодинамический синтез, рентгеновская дифрактометрия (рентгенофазовый анализ); сканирующая электронная микроскопия; просвечивающая электронная микроскопия. **Результаты.** Проведены экспериментальные исследования по получению дисперсных материалов системы Cu-Si-C в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы. Исследованы микроструктура и состав синтезированных материалов. Выявлено, что продукт состоит из нанодисперсных частиц, что подтверждается результатами сканирующей и электронной микроскопии. Согласно результатам рентгеновской дифрактометрии, в составе синтезированного материала идентифицируются кристаллические фазы меди кубической сингонии и силицидов меди Cu₃Si и Cu₇Si гексагональной сингонии.

Ключевые слова: силицид меди, плазмодинамический синтез, электроразрядная плазма, наночастицы, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 21-73-10245, <https://rscf.ru/project/21-73-10245/>.

Для цитирования: Формирование наноразмерных силицидов меди в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы / Д.С. Никитин, А.Р. Насырбаев, И.И. Шаненков, Ю.Н. Вымпина, А.А. Сивков, Е.Г. Орлова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 33–42. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4487

UDC 546.56'281-022.532:533.9.07
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4487

Formation of nanosized copper silicides in a high-speed electric discharge plasma jet

D.S. Nikitin¹✉, A.R. Nassyrbayev¹, I.I. Shanenkov^{2,1},
Yu.N. Vympina¹, A.A. Sivkov¹, E.G. Orlova¹

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

² Tyumen State University, Tyumen, Russian Federation

✉ nikitindmsr@yandex.ru

Abstract. Relevance. The search for suitable materials for creating a new generation of anodes in lithium-ion batteries that have not only high capacity, but also high electrical conductivity. For this purpose, the attempts have been made to use silicon Si, which has a high specific capacitance, instead of graphite C, but this material does not have high electrical conductivity. Copper silicides, in addition to high specific capacity, have high electrical conductivity values, since they do not react with lithium during operation, and therefore can be used to solve problems in the development of the above-mentioned lithium-ion anodes. **Aim.** To obtain dispersed materials in a high-speed jet of electric discharge plasma in the Cu-Si-C system. **Objects.** Dispersed materials obtained in the Cu-Si-C system. **Methods.** Plasma dynamic synthesis, X-ray diffractometry (X-ray phase analysis), scanning electron microscopy, transmission electron microscopy. **Results.** The authors have carried out the experimental studies to obtain dispersed materials of the Cu-Si-C system in a high-speed electric-discharge plasma jet and studied the microstructure and composition of the synthesized materials. It was revealed that the product consists of nanodispersed particles, which is confirmed by the results of scanning and electron microscopy. According to the results of X-ray diffractometry, crystalline phases of copper of the cubic system and copper silicides Cu_3Si and Cu_7Si of the hexagonal system are identified in the composition of the synthesized material.

Keywords: copper silicide, plasma dynamic synthesis, electric discharge plasma, nanoparticles, scanning electron microscopy, X-ray diffraction

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation, grant number 21-73-10245, <https://rscf.ru/project/21-73-10245/>.

For citation: Nikitin D.S., Nassyrbayev A.R., Shanenkov I.I., Vympina Yu.N., Sivkov A.A., Orlova E.G. Formation of nanosized copper silicides in a high-speed electric discharge plasma jet. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 33–42. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4487

Введение

Силициды металлов являются перспективными функциональными материалами, существующими в кристаллических модификациях с различной стехиометрией, что позволяет регулировать свойства конечных продуктов в зависимости от состава [1–3]. Свойственная силицидам совместимость с кремнием делает их особенно подходящими для ряда полупроводниковых применений, от контактных соединений до материалов затворов транзисторов.

Преимущества бинарных соединений меди и кремния в сравнении с простым кремнием показаны в ряде исследований [4–6]. Так, Si исследуется как возможный материал для создания нового поколения литий-ионных анодов ввиду высокой теоретической удельной емкости (4200 мА·ч/г), что делает его адекватной альтернативой графитовому электроду [7, 8]. Однако Si проявляет плохие электротранспортные свойства (электропроводность) при включении в элемент батареи, что приводит к медленному заряду и разряду. Более того, в процессе эксплуатации кристаллический Si превращается в аморфный, что сопровождается повышением электрического сопротивления. Одним из путей решения проблем, связанных с применением кремния, является его использование в виде специфических наноструктур, в частности были достигнуты положительные результаты при использовании кремния в виде нанопроволок, однако электронные свойства Si по-прежнему ограничивают его применение из-за низких скоростей заряда и разряда в сравнении с анодами на графитовой основе. Возможным решением этой проблемы является ис-

пользование бинарных соединений на основе Si, которые улучшают электронно-транспортные свойства, но не участвуют в процесс литирования-делитирования. Одним из таких соединений являются силициды меди (например, широко известный тримедийный силицид Cu_3Si), поскольку они не вступают в реакцию с литием и обладают высокой проводимостью [9]. Стоит отметить, что помимо применения в производстве литий-ионных батарей, силициды меди применяются в качестве катализаторов и соединительных узлов микроэлектронных устройств [10–12]. Применение силицидов меди в качестве электродных материалов потенциально может обеспечить более энергоэффективное производство в технологических цепочках электротехнической промышленности [13]. Производство более энергоемких аккумуляторов с силицидными электродами с повышенным циклическим ресурсом в сравнении с традиционными аккумуляторами с графитовыми электродами приведет к увеличению эффективности переработки природных ресурсов и преобразования энергии на их основе, в том числе за счет их экономии, а также снизит общий углеродный след технологии и ее воздействие на окружающую среду [14].

Известны различные методы получения силицидов меди, в том числе магнетронное распыление прекурсоров в инертных средах или вакууме [5, 15], ионная имплантация атомов меди в кремниевые подложки [16], физическое осаждение из паровой фазы [17], электрохимическое осаждение из коллоидных растворов [18], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [19]. Однако вопросы, связанные с получением и применением

силицидов, в настоящее время остаются нерешенными, так как представленные выше методы по-прежнему остаются несовершенными. Так, физическое осаждение из паровой фазы является вариантом односторонне направленного осаждения, что затрудняет получение пленок на поверхностях сложной формы. Глубина проникновения бомбардирующих частиц в рамках ионной имплантации крайне низкая, что может привести к неполному взаимодействию этих частиц с облучаемой поверхностью и, как следствие, получению на выходе материала с неудовлетворительным фазовым составом.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что проблема получения соединений на основе Si и Cu является актуальной. В настоящей работе предлагается синтез нанодисперсных силицидов меди с различным стехиометрическим составом посредством использования высокоскоростной струи электроразрядной плазмы дугового разряда. Ранее была показана возможность использования плазмодинамического синтеза для получения наноматериалов различных классов, в том числе кремнийсодержащих [20–22]. Для достижения поставленной цели предлагалось решение следующих задач: проведения серии экспериментов по получению силицидов меди; аналитических исследований синтезированного материала методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей и просвечивающей микроскопии.

Экспериментальная часть

Синтез дисперсных силицидов меди осуществлялся с помощью метода прямого плазмодинамического синтеза с графитовыми электродами, изготовленными из графита марки С-7 ТУ-1915-001-48534975-2014, который отличается повышенной стойкостью к внешним динамическим воздействиям. Более подробное описание установки и принципа действия приведено в работах [20–21]. Предварительно в канал формирования плазменной структуры закладывалась смесь Cu+SiC с массовым соотношением $m(\text{Cu})/m(\text{SiC})=9:1$. Для получения упомянутой смеси использовались коммерчески доступные порошки меди (ОСНУ, размер частиц 50–100 нм, чистота 98 %) и карбида кремния (Лит-ПромАбразив, микрошлифпорошок SiC F1200, средний размер ~4,5 мкм, чистота >98 %). Плазменные выстрелы производились в аргоновую атмосферу при давлении $p=1$ атм. и температуре $t=23$ °С.

В целом присутствие углерода в системе с графитовыми электродами является неминуемым ввиду значительного динамического воздействия в экспериментальном процессе и соответствующей электрической эрозии графитовой электродной си-

стемы (пусть такая эрозия и не велика). В то же время его присутствие является важным, потому что известно, что в несвязанном виде кремний растворяется в меди [23]. Присутствие в системе дополнительного углерода в связанном с кремнием виде в составе химического соединения дает возможность формирования стабильной силицидной фазы в процессе высокотемпературного воздействия.

Фазовый анализ образцов осуществлялся с помощью метода рентгеновской дифрактометрии (с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000, $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, $\lambda_1=1,5406$ Å, $2\theta=10\text{--}90^\circ$, идентификация пиков на рентгеновских дифрактограммах – с помощью программы Crystallographica Search-Match и базы структурных данных PDF4+). Исследование структуры дисперсных материалов проводилось методами как сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, посредством микроскопов Hitachi TM3000 и Quanta 200 3D), так и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, с помощью микроскопа Phillips CM 12).

Результаты и обсуждение

В таблице приведены параметры цикла экспериментов по наработке материала, где (и далее) C – емкость конденсаторов емкостного накопителя энергии, $U_{\text{зар}}$ – зарядное напряжение, $W_{\text{зар}}$ – зарядная (накопленная) энергия, $U_{\text{д}}$ – значения напряжения на электродах ускорителя в дуговой стадии, I_{max} – максимальное значение (амплитуда) рабочего тока разряда, P_{max} – максимальное значение (амплитуда) мощности разряда, W – выделившаяся энергия, $t_{\text{имп}}$ – время импульса разряда, $P_{\text{ср}}$ – среднее значение мощности разряда, $m_{\text{исх}}$ – масса исходного материала, закладываемого в канал формирования плазменной структуры, $m_{\text{пр}}$ – масса продукта синтеза. В экспериментальном процессе происходило преобразование массы прекурсоров Cu+SiC $m_{\text{исх}}$, которые соединялись с некоторым количеством графита, эродированным с электродной системы ускорителя (эрозия является постоянной величиной при неизменных энергетических параметрах и составляет примерно $\Delta m_{\text{эр}}=0,02$ г), в продукт плазмодинамического синтеза, часть из которого собиралась с внутренней поверхности камеры-реактора ($m_{\text{пр}}$). Вследствие налипания конечного порошка на поверхностях системы, рассеивания высокодисперсного материала в окружающем пространстве и несовершенства технологии сбора продукта не избежать потери массы ($\delta_{\text{пр}}$). Таким образом, массовый баланс в рассматриваемой системе может быть выражен в виде (1).

$$m_{\text{исх}} + \Delta m_{\text{эр}} = m_{\text{пр}} + \delta_{\text{пр}}. \quad (1)$$

Таблица. Параметры цикла экспериментов по наработке материала

Table. Experiment cycle parameters for material production

C , мФ/мF	$U_{зар}$, кВ/kV	$W_{зар}$, кДж/kJ	U_d , кВ/kV	I_{max} , кА/kA	P_{max} , МВт/MW	W , кДж/kJ	$t_{имп}$, мкс/mcs	$P_{ср}$, МВт/MW	$m_{исх}$, г/g	$m_{пр}$, г/g
6	3	27,0	1,65	104,4	89,6	19,2	300	63,9	0,50	0,34

Характерные осциллограммы рабочего тока $I(t)$ и напряжения $U(t)$, а также кривые мощности $P(t)$ и выделившейся энергии $W(t)$ приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, дуговой разряд происходит с некоторой задержкой в несколько мкс, что обусловлено расходом накопленной энергии на перевод в плазменное состояние графитового слоя, обладающего сопротивлением ~ 130 Ом, и нанесенного на поверхность канала формирования плазменной структуры внутри ускорителя. При этом стоит отметить, что на осциллограмме напряжения и, как следствие, кривой мощности на интервале времени ~ 80 мкс зафиксирован некоторый всплеск ($U_d = 1,65$ кВ), что, по-видимому, связано с разложением SiC.

Полученный продукт без какой-либо предварительной подготовки исследован методами сканирующей электронной микроскопии, результаты исследований приведены на рис. 2. Известно, что обычно дуговые методы тепловой плазмы дают широкое распределение частиц по размерам [19, 24], однако в настоящей работе представлены результаты специфического процесса – плазмодинамического синтеза в графитовой электродной

системе. В подобных системах образуются гораздо более экстремальные условия: более высокие температура и ее градиенты, а также скорость кристаллизации [25]. Последний факт особенно важен, поскольку позволяет существенно повысить дисперсность получаемого материала, вплоть до формирования нанодисперсного продукта [26]. Это подтвердилось в предшествующих циклах исследований в других химических системах (Hf-Ta-C, Si-C и др.) при использовании графитовых электродов ускорителя, где показано, что в продукте практически отсутствуют микроразмерные частицы, а распределение по размерам является достаточно узким и не выходит за пределы сотен нм [20, 21, 27]. В настоящей работе узкое распределение по размерам и практически полное отсутствие микроразмерной фракции подтверждают результаты сканирующей электронной микроскопии. Наблюдается формирование очень мелких частиц, которые в результате действия сил Ван-дер-Ваальса, наиболее сильно себя проявляющих в случае нанодисперсных объектов, сцепляются в плотные и крупные агломераты, что характерно для материалов, получаемых электрофизическими методами [28].

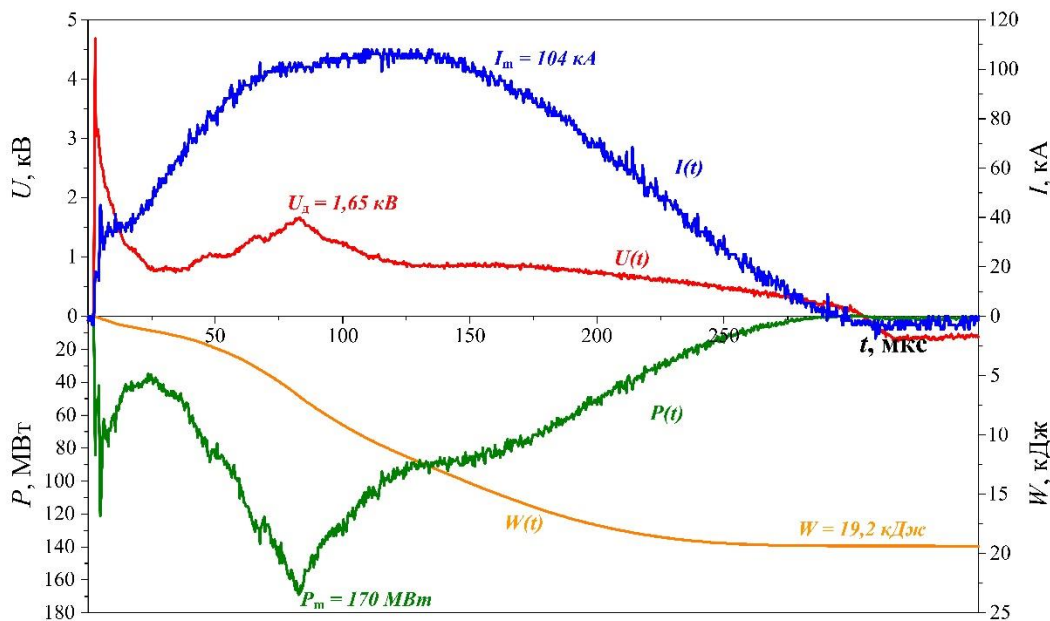


Рис. 1. Осциллограммы рабочего тока $I(t)$ и напряжения $U(t)$ на электродах ускорителя, кривые мощности $P(t)$ и выделившейся энергии $W(t)$

Fig. 1. Oscillograms of the operating current $I(t)$ and voltage $U(t)$ on the accelerator electrodes, curves of power $P(t)$ and released energy $W(t)$

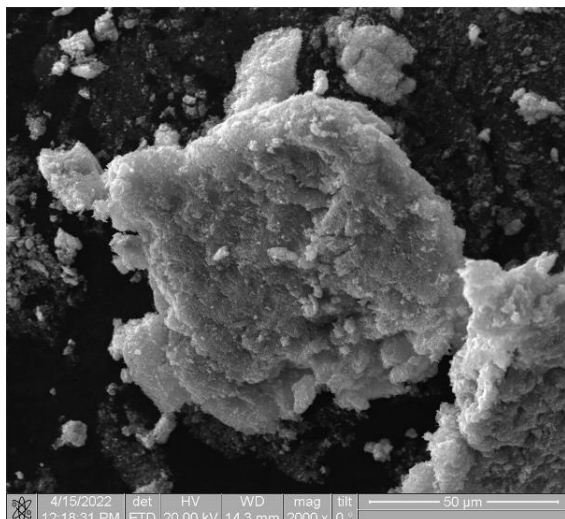


Рис. 2. Результаты сканирующей электронной микроскопии синтезированного продукта

Fig. 2. Results of scanning electron microscopy of the synthesized product

Более подробно структура полученных нанопорошков была изучена с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 3, а приведено светлопольное изображение типичного скопления частиц в составе продукта с соответствующей картиной электронной дифракции. Продукт представляет собой совокупность высокоплотных, по-видимому, металлических частиц размерами до 50 нм и низкоплотной фракции, равномерно распределенной в виде мелких частиц до 20 нм. Картина электронной дифракции (selected area electron diffraction – SAED) с полученными на ее основе темнопольными изображениями представлена на рис. 3, б–г. Исходя из особенностей SAED, а именно наличия ярко выраженных колец Дебая с множеством светящихся точечных рефлексов, продукт, во-первых, имеет преимущественно кристаллическую структуру, во-вторых, является многофазным и содержит различные соединения на основе меди.

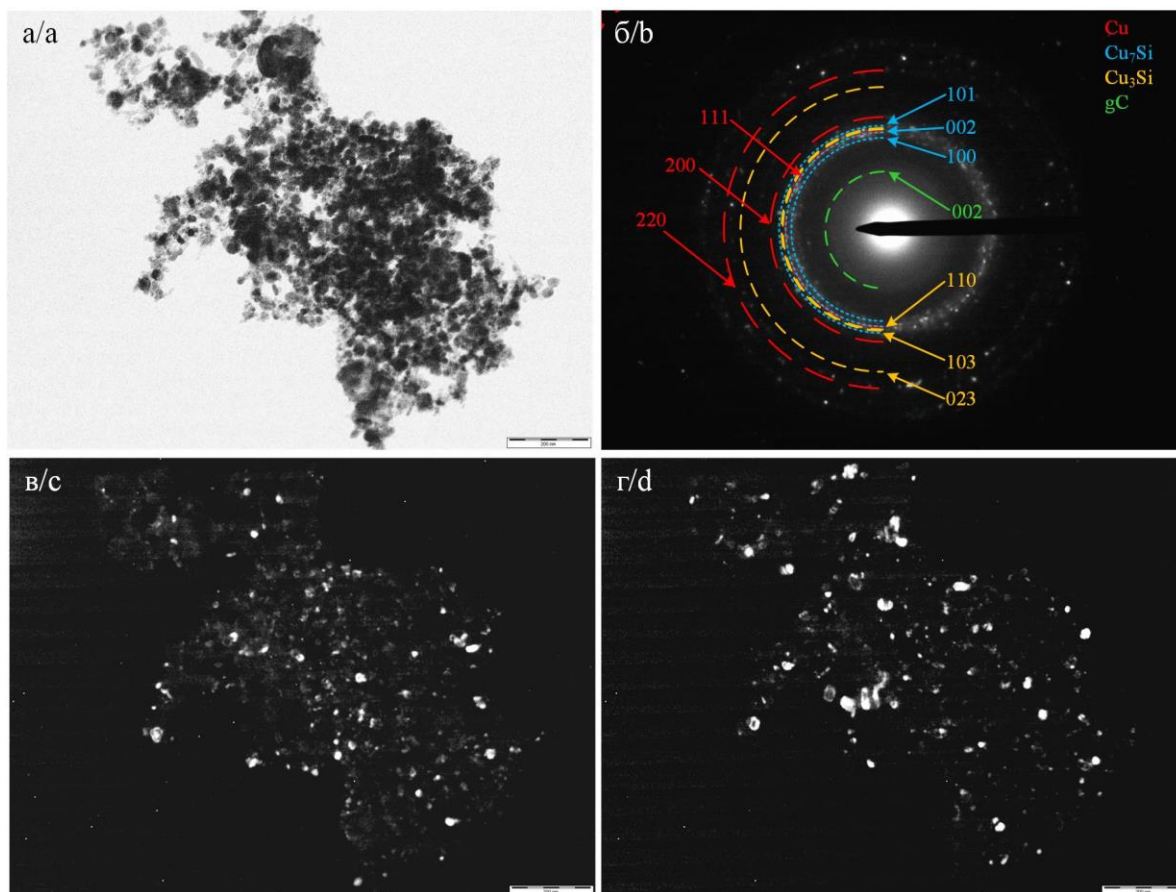


Рис. 3. Результаты просвечивающей электронной микроскопии синтезированного продукта: а) светлопольный ТЕМ-снимок скопления; б) картина электронной дифракции на выделенной области; в) темнопольное фотоизображение в свете рефлекса Cu_3Si (023); г) темнопольное фотоизображение в свете рефлекса Cu (220)

Fig. 3. Transmission electron microscopy results of the synthesized product: a) bright-field TEM image of the cluster; б) electron diffraction pattern on the selected area; в) dark-field photographic images in the light of Cu_3Si (023) reflection; г) dark-field photographic images in the light of Cu (220) reflection

Так, темнопольный ПЭМ-снимок (рис. 3, в) получен при смещении апертурной диафрагмы в сторону области рефлекса силицида меди Cu_3Si (023), причем размеры кристаллитов не превышают 50 нм. Однако размеры диафрагмы больше точечных рефлексов, и при съемке происходит захват соседних рефлексов (от других кристаллических фаз), чем обеспечивается свечение соответствующих отражающих плоскостей в темном поле. Поэтому светящиеся частицы на темнопольном ПЭМ-снимке (рис. 3, г) могут принадлежать не только меди Cu (220), но и менее интенсивным рефлексам силицидов меди, например, Cu_7Si (110).

Выводы о полифазном составе синтезированного материала и отсутствии SiC подтверждаются результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 4). Наблюдается преимущественное содержание в продукте меди (JCPDS Card No. 00-004-0836, пространственная группа Fm-3m {225}), основные рентгеновские максимумы которой расположены на $2\theta=43,3^\circ$, $50,5^\circ$, $74,1^\circ$, $89,9^\circ$ и отображают кристаллографические плоскости (111), (200), (220), (311) соответственно. Также имеется углерод в виде графита gC (JCPDS Card No. 01-075-1621), пространственная группа P63mc {186}, присутствие которого обусловлено естественной электроэрозией графитовых электродов. Идентифицируются две модификации силицидов меди: Cu_3Si (JCPDS Card No. 01-074-5792), пространственная группа P-3m1 {164}), и Cu_7Si (JCPDS Card No. 01-075-1621, пространственная группа P63/mmc {194}), которые характеризуются наличием сильно уширенных максимумов интенсивности, что явно свидетельствует о высокодисперсном состоянии синтезируемых частиц.

Как сказано ранее, в составе продукта отсутствует SiC , что связано, вероятно, с переводом этого прекурсора в ионизированное состояние и распылением в объеме камеры-реактора с дальнейшим образованием ранее обнаруженных силицидов меди. Ввиду того, что температура плазменной струи может превышать 10000 К в системе с графитовыми электродами [29, 30], при истечении плазменной струи карбид кремния распадается на элементарный кремний и углерод, который, согласно фазовой диаграмме, первым кристаллизуется из жидкой фазы [31]. Впоследствии свободный кремний взаимодействует с медью как вторым прекурсором синтеза, способным растворять кремний, находясь в жидкофазном состоянии [23]. В связи с этим при распылении Cu-Si-C -содержащей плазмы медь преимущественно реагирует с кремнием, образуя силициды в соответствии с известной фазовой диаграммой состояния [32]. Стоит отметить, что сильно уширенные максимумы при углах 2θ от 40 до 50 градусов могут указывать на наличие других

известных модификаций Cu-Si , таких как Cu_6Si , Cu_5Si , Cu_4Si , которые в целом могут быть синтезированы под действием условия сверхбыстрого плазменного распыления (>3 км/с) и кристаллизации ($>10^8$ К/с) в процессе плазмодинамического синтеза. Однако без четко выраженных максимумов их идентификация весьма затруднительна методом рентгеновской дифрактометрии.

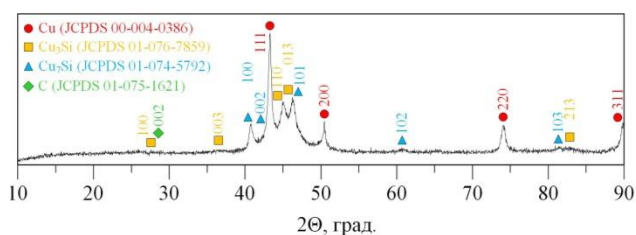


Рис. 4. Результаты рентгеновской дифрактометрии синтезированного продукта

Fig. 4. Results of X-ray diffractometry of the synthesized product

Таким образом, в результате проведенных исследований получены порошки, содержащие силициды меди. В настоящий момент масса продукта невелика, однако за счет нескольких стратегий масштабирования производства возможно увеличение объемов синтезируемого порошка. Во-первых, оптимизация конструктивных параметров экспериментальной установки, которая позволит повысить массу закладываемого материала в канал формирования плазменной структуры. Во-вторых, оптимизация режимных параметров, которая направлена, прежде всего, на увеличение доли выхода полезных соединений в продукте и обеспечит получение высокочистого материала в одном цикле процесса и полную обработку исходного сырья. В-третьих, функционирование нескольких экспериментальных установок, работающих в параллельном режиме, что требует переоборудования экспериментального стенда и значительного расширения используемого емкостного накопителя энергии. В-четвертых, обеспечение циклического (многоимпульсного) режима работы, что достижимо в рамках дополнительных поисковых исследований и при применении новаторских инженерных решений. В-пятых, ускорение и упрощение процессов подготовки и разборки конструкций установки и сбора продукта, в том числе автоматизация рутинных операций.

Заключение

На основании полученных результатов продемонстрирована возможность синтеза нанодисперсных продуктов, содержащих силициды меди, в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы.

По результатам сканирующей электронной микроскопии обнаружено, что полученный материал в основном состоит из сильно агломерированных наночастиц. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии показали, что продукт содержит несколько кристаллических фаз: медь с кубической сингонией и силициды меди Cu_3Si и Cu_7Si с гекса-

гональной сингонией, а также графит. Размеры кристаллитов, судя по данным просвечивающей электронной микроскопии, не превышают 100 нм. Характерной особенностью продемонстрированных дифрактограмм является уширение главных максимумов интенсивностей, что свидетельствует о высокой дисперсности продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang L., Li H., Xiao Z. Criteria of predicting phase formation for MSi_2 -type high-entropy refractory metal silicides // *Materials & Design*. – 2023. – Vol. 231. – P. 112060. DOI: 10.1016/j.matdes.2023.112060.
2. Nayfeh M.H., Nayfeh A. Silicide memory cells and transistors // *Integrated Silicon-Metal Systems At the Nanoscale* / Eds. M.H. Nayfeh, A. Nayfeh. – Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2023. – Vol. 14. – P. 369–396.
3. Zhang Z., Guo Y., Robertson J. Origin of weaker fermi level pinning and localized interface states at metal silicide schottky barriers // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124. – № 36. – P. 19698–19703. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06228.
4. Effect of element substitution on electrochemical performance of silicide/Si composite electrodes for lithium-ion batteries / Y. Domi, H. Usui, E. Nakabayashi, Y. Kimura, H. Sakaguchi // *ACS Applied Energy Materials*. – 2020. – Vol. 3. – № 8. – P. 7438–7444. DOI: 10.1021/acsaem.0c00846.
5. A copper silicide nanofoam current collector for directly grown si nanowire networks and their application as lithium-ion anodes / I.S. Aminu, H. Geaney, S. Intiaz, T.E. Adegoke, N. Kapuria, G.A. Collins, K.M. Ryan // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol. 30. – № 38. – P. 2003278. DOI: 10.1002/adfm.202003278.
6. Sen S., Kanitkar P., Muthe K.P. Understanding substrate-driven growth mechanism of copper silicide nanoforms and their applications // *Materials Science and Technology*. – 2023. – Vol. 39. – № 10. – P. 2341–2352. DOI: 10.1080/02670836.2023.2199570.
7. A review of metal silicides for lithium-ion battery anode application / B. Ding, Z. Cai, Z. Ahsan, Y. Ma, S. Zhang, G. Song, C. Yuan, W. Yang, C. Wen // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2021. – Vol. 34. – P. 291–308. DOI: 10.1007/s40195-020-01095-z.
8. A nanowire nest structure comprising copper silicide and silicon nanowires for lithium-ion battery anodes with high areal loading / G.A. Collins, S. Kilian, H. Geaney, K.M. Ryan // *Small*. – 2021. – Vol. 17. – № 34. – P. 2102333. DOI: 10.1002/sml.202102333.
9. Enhancing the electrochemical performance of silicon anodes for lithium-ion batteries: one-pot solid-state synthesis of Si/Cu/Cu₃Si/C electrode / S. Suh, H. Yoon, H. Park, J. Kim, H. Kim // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 567. – P. 150868. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150868.
10. Tejedor P., Olson J.M. Silicon purification by the Van Arkel-De Boer technique using a Cu_3Si : Si composite alloy source // *Journal of crystal growth*. – 1988. – Vol. 89. – № 2–3. – P. 220–226. DOI: 10.1016/0022-0248(88)90405-8.
11. Chen X., Liang C. Transition metal silicides: fundamentals, preparation and catalytic applications // *Catalysis Science & Technology*. – 2019. – Vol. 9. – № 18. – P. 4785–4820. DOI: 10.1039/C9CY00533A.
12. Jung S.J., O'Kelly C.J., Boland J.J. Position controlled growth of single crystal Cu_3Si nanostructures // *Crystal Growth & Design*. – 2015. – Vol. 15. – № 11. – P. 5355–5359. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00947.
13. Янин Е.П. Электротехническая промышленность и окружающая среда (эколого-геохимические аспекты). – М.: Диалог-МГУ, 1998. – 281 с.
14. Structural changes in Si–CuSi films upon intercalation of lithium ions / E.Yu. Buchin, A.A. Mironenko, V.V. Naumov, A.S. Rudyi, I.S. Fedorov // *Technical Physics Letters*. – 2019. – Vol. 45. – P. 973–976. DOI: 10.1134/S1063785019100043.
15. Роль распределения напряжений на границе раздела пленка–(барьерный подслоя) в формировании силицидов меди / А.В. Панин, А.Р. Шугуров, И.В. Ивонин, Е.В. Шестериков // *Физика и техника полупроводников*. – 2010. – Т. 44. – № 1. – С. 118–125.
16. Исследование морфологии поверхности и химического состава кремния, имплантированного ионами меди / В.В. Воробьев, А.И. Гумаров, Л.Р. Тагиров, А.М. Рогов, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, А.Л. Степанов // *Журнал технической физики*. – 2020. – Т. 90. – № 10. – С. 1715–1723.
17. Bernard F., Souha H., Gaffet E. Enhancement of self-sustaining reaction Cu_3Si phase formation starting from mechanically activated powders // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 21. – P. 1–4. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)00749-8.
18. Физико-химические свойства поверхностей, модифицированных наночастицами металлов / Н.В. Соцкая, О.В. Долгих, В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, Е.А. Котлярова, С.В. Макаров // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Т. 9. – № 5. – С. 643–652.
19. Glass waste derived silicon carbide synthesis via direct current atmospheric arc plasma / A.Ya. Pak, Z. Bolatova, D.S. Nikitin, A.P. Korchagina, N.A. Kalinina, A.S. Ivashutenko // *Waste Management*. – 2022. – Vol. 144. – P. 263–271. DOI: 10.1016/j.wasman.2022.04.002.
20. Influence of plasmodynamic synthesis energy in Si–C system on the product phase composition and dispersion / A.A. Sivkov, D.S. Nikitin, A.Y. Pak, I.A. Rakhmatullin // *Nanotechnologies in Russia*. – 2015. – Vol. 10. – P. 34–41. DOI: 10.1134/S1995078015010188.
21. Production of ultradispersed crystalline silicon carbide by plasmodynamic synthesis / A.A. Sivkov, D.S. Nikitin, A.Y. Pak, I.A. Rakhmatullin // *Journal of Superhard Materials*. – 2013. – Vol. 35. – P. 137–142. DOI: 10.3103/S1063457613030027.

22. Sivkov A.A., Gerasimov D.Y., Nikitin D.S. Direct dynamic synthesis of nanodispersed phases of titanium oxides upon sputtering of electrodischarge titanium plasma into an air atmosphere // *Technical Physics Letters*. – 2017. – Vol. 43. – P. 16–19. DOI: 0.1134/S1063785016120105.
23. Processing of wood-derived copper-silicon carbide composites via electrodeposition / K.E. Pappacena, M.T. Johnson, S. Xie, K.T. Faber // *Composites science and technology*. – 2010. – Vol. 70. – P. 485–491. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.12.019.
24. Deposition of copper coatings on internal aluminum contact surfaces by high-energy plasma spraying / A. Sivkov, Yu. Shanenkova, Yu. Vympina, D.S. Nikitin, I. Shanenkov // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – Vol. 440. – P. 128484. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128484.
25. Parameters of an erosion carbon plasma in the channel of a railgun / S.V. Bobashev, B.G. Zhukov, R.A. Kurakin, S.A. Ponyaev, B.I. Reznikov, S.I. Rozov // *Technical Physics*. – 2010. – Vol. 55. – № 12. – P. 1754–1759. DOI: 10.1134/S1063784210120078.
26. Pfender E. Thermal plasma technology: where do we stand and where are we going? // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 1999. – Vol. 19. – № 1. – P. 1–31. DOI: 10.1023/A:1021899731587.
27. Large-scale synthesis and applications of hafnium–tantalum carbides / A.G. Kvashnin, D.S. Nikitin, I.I. Shanenkov, I.V. Chepkasov, Yu.A. Kvashnina, A. Nassyrbayev, A.A. Sivkov, Z. Bolatova, A.Ya. Pak // *Advanced Functional Materials*. – 2022. – Vol. 32. – № 38. – P. 2206289. DOI: 10.1002/adfm.202206289.
28. Akbarpour M.R. Effects of mechanical milling time on densification, microstructural characteristics and hardness of Cu–SiC nanocomposites prepared by conventional sintering process // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – Vol. 261. – P. 124205. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.124205.
29. Simulation of the ITER plasma disruption with the plasma accelerator “vika” / A.A. Drozdov, V.E. Kuznetsov, B.V. Ljublin, I.B. Ovchinnikov, V.A. Titov // *Plasma Devices and Operations*. – 1997. – Vol. 5. – № 2. – P. 77–98. DOI: 10.1080/10519999708228022.
30. Electric and thermodynamic properties of plasma flows created by a magnetoplasma compressor / J. Puric, I.P. Dojcinovic, V.M. Astashynski, M.M. Kuraica, B.M. Obradovic // *Plasma Sources Science & Technology*. – 2003. – Vol. 13. – P. 74–84. DOI: 10.1088/0963-0252/13/1/010.
31. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon / F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.U. Mao, A.F. Goncharov // *Carbon*. – 1996. – Vol. 34. – P. 141–153. DOI: 10.1016/0008-6223(96)00170-4.
32. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. The Cu–Si (Copper–Silicon) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1986. – Vol. 7. – P. 170–178. DOI: 10.1007/BF02881559.

Информация об авторах

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, инженер организационного отдела 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>

Иван Игоревич Шаненков, кандидат технических наук, заведующий лабораторией ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Института экологической и сельскохозяйственной биологии (Х-БИО) 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>

Юлия Николаевна Вымпина, кандидат технических наук, ассистент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. unp2@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8260-2843>

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>

Евгения Георгиевна Орлова, кандидат физико-математических наук, доцент Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. laflleur@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6113-7866>

Поступила в редакцию: 30.11.2023

Поступила после рецензирования: 19.04.2024

Принята к публикации: 16.05.2024

REFERENCES

1. Zhang L., Li H., Xiao Z. Criteria of predicting phase formation for MSi₂-type high-entropy refractory metal silicides. *Materials & Design*, 2023, vol. 231, pp. 112060. DOI: 10.1016/j.matdes.2023.112060.
2. Nayfeh M.H., Nayfeh A. Silicide memory cells and transistors. *Integrated Silicon-Metal Systems At the Nanoscale*. Eds. M.H. Nayfeh, A. Nayfeh. Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 2023. Vol. 14, pp. 369–396.
3. Zhang Z., Guo Y., Robertson J. Origin of weaker fermi level pinning and localized interface states at metal silicide schottky barriers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, vol. 124, no. 36, pp. 19698–19703. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06228.
4. Domi Y., Usui H., Nakabayashi E., Kimura Y., Sakaguchi H. Effect of element substitution on electrochemical performance of silicide/Si composite electrodes for lithium-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, vol. 3, no. 8, pp. 7438–7444. DOI: 10.1021/acsaeam.0c00846.
5. Aminu I.S., Geaney H., Intiaz S., Adegoke T.E., Kapuria N., Collins G.A., Ryan K.M. A copper silicide nanofoam current collector for directly grown Si nanowire networks and their application as lithium-ion anodes. *Advanced Functional Materials*, 2020, vol. 30, no. 38, pp. 2003278. DOI: 10.1002/adfm.202003278.
6. Sen S., Kanitkar P., Muthe K.P. Understanding substrate-driven growth mechanism of copper silicide nanoforms and their applications. *Materials Science and Technology*, 2023, vol. 39, no. 10, pp. 2341–2352. DOI: 10.1080/02670836.2023.2199570.
7. Ding B., Cai Z., Ahsan Z., Ma Y., Zhang S., Song G., Yuan C., Yang W., Wen C. A review of metal silicides for lithium-ion battery anode application. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2021, vol. 34, pp. 291–308. DOI: 10.1007/s40195-020-01095-z.
8. Collins G.A., Kilian S., Geaney H., Ryan K.M. A nanowire nest structure comprising copper silicide and silicon nanowires for lithium-ion battery anodes with high areal loading. *Small*, 2021, vol. 17, no. 34, pp. 2102333. DOI: 10.1002/sml.202102333.
9. Suh S., Yoon H., Park H., Kim J., Kim H. Enhancing the electrochemical performance of silicon anodes for lithium-ion batteries: one-pot solid-state synthesis of Si/Cu/Cu₃Si/C electrode. *Applied Surface Science*, 2021, vol. 567, pp. 150868. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150868.
10. Tejedor P., Olson J.M. Silicon purification by the Van Arkel-De Boer technique using a Cu₃Si: Si composite alloy source. *Journal of crystal growth*, 1988, vol. 89, no. 2–3, pp. 220–226. DOI: 10.1016/0022-0248(88)90405-8.
11. Chen X., Liang C. Transition metal silicides: fundamentals, preparation and catalytic applications. *Catalysis Science & Technology*, 2019, vol. 9, no. 18, pp. 4785–4820. DOI: 10.1039/C9CY00533A.
12. Jung S.J., O'Kelly C.J., Boland J.J. Position controlled growth of single crystal Cu₃Si nanostructures. *Crystal Growth & Design*, 2015, vol. 15, no. 11, pp. 5355–5359. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00947.
13. Yanin E.P. *Electrical industry and the environment (ecological and geochemical aspects)*. Moscow, Dialog-MSU, 1998. 281 p. (In Russ.)
14. Buchin E.Yu., Mironenko A.A., Naumov V.V., Rudyi A.S., Fedorov I.S. Structural changes in Si–CuSi films upon intercalation of lithium ions. *Technical Physics Letters*, 2019, vol. 45, pp. 973–976. DOI: 10.1134/S1063785019100043.
15. Panin A.V., Shugurov A.R., Ivonin I.V., Shesterikov E.V. Role of voltage distribution on the film–(barrier subsurface) interface in forming copper silicides. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 2010, vol. 44, no. 1, pp. 118–125. (In Russ.)
16. Vorobev V.V., Gumarov A.I., Tagirov L.R., Rogov A.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Stepanov A.L. Study of the morphology of surface and chemical composition of silicon implanted with copper ions. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2020, vol. 90, no. 10, pp. 1715–1723. (In Russ.)
17. Bernard F., Souha H., Gaffet E. Enhancement of self-sustaining reaction Cu₃Si phase formation starting from mechanically activated powders. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, vol. 21, pp. 1–4. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)00749-8.
18. Sockaya N.V., Dolgikh O.V., Kashkarov V.M., Lenshin A.S., Kotlyarova E.A., Makarov S.V. Physical and chemical properties of the surfaces modified with metal nanoparticles. *Sorbtsionnye i khromotograficheskie protsessy*, 2009, vol. 9, no. 5, pp. 643–652. (In Russ.)
19. Pak A.Ya., Bolatova Z., Nikitin D.S., Korchagina A.P., Kalinina N.A., Ivashutenko A.S. Glass waste derived silicon carbide synthesis via direct current atmospheric arc plasma. *Waste Management*, 2022, vol. 144, pp. 263–271. DOI: 10.1016/j.wasman.2022.04.002.
20. Sivkov A.A., Nikitin D.S., Pak A.Y., Rakhmatullin I.A. Influence of plasmodynamic synthesis energy in Si–C system on the product phase composition and dispersion. *Nanotechnologies in Russia*, 2015, vol. 10, pp. 34–41. DOI: 10.1134/S1995078015010188.
21. Sivkov A.A., Nikitin D.S., Pak A.Y., Rakhmatullin I.A. Production of ultradispersed crystalline silicon carbide by plasmodynamic synthesis. *Journal of Superhard Materials*, 2013, vol. 35, pp. 137–142. DOI: 10.3103/S1063457613030027.
22. Sivkov A.A., Gerasimov D.Y., Nikitin D.S. Direct dynamic synthesis of nanodispersed phases of titanium oxides upon sputtering of electrodischarge titanium plasma into an air atmosphere. *Technical Physics Letters*, 2017, vol. 43, pp. 16–19. DOI: 10.1134/S1063785016120105.
23. Pappacena K.E., Johnson M.T., Xie S., Faber K.T. Processing of wood-derived copper-silicon carbide composites via electrodeposition. *Composites science and technology*, 2010, vol. 70, pp. 485–491. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.12.019.
24. Sivkov A., Shanenkova Yu., Vympina Yu., Nikitin D.S., Shanenkov I. Deposition of copper coatings on internal aluminum contact surfaces by high-energy plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 440, pp. 128484. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128484.
25. Bobashev S.V., Zhukov B.G., Kurakin R.A., Ponyaev S.A., Reznikov B.I., Rozov S.I. Parameters of an erosion carbon plasma in the channel of a railgun. *Technical Physics*, 2010, vol. 55, no. 12, pp. 1754–1759. DOI: 10.1134/S1063784210120078.
26. Pfender E. Thermal plasma technology: where do we stand and where are we going? *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1999, vol. 19, no. 1, pp. 1–31. DOI: 10.1023/A:1021899731587.
27. Kvashnin A.G., Nikitin D.S., Shanenkov I.I., Chepkasov I.V., Kvashnina Yu.A., Nassyrbayev A., Sivkov A.A., Bolatova Z., Pak A.Ya. Large-Scale Synthesis and applications of hafnium–tantalum carbides. *Advanced Functional Materials*, 2022, vol. 32, no. 38, pp. 2206289. DOI: 10.1002/adfm.202206289.

28. Akbarpour M.R. Effects of mechanical milling time on densification, microstructural characteristics and hardness of Cu–SiC nanocomposites prepared by conventional sintering process. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, vol. 261, pp. 124205. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.124205.
29. Drozdov A.A., Kuznetsov V.E., Lyublin B.V., Ovchinnikov I.B., Titov V.A. Simulation of the ITER plasma disruption with the plasma accelerator “vika”. *Plasma Devices and Operations*, 1997, vol. 5, no. 2, pp. 77–98. DOI: 10.1080/10519999708228022.
30. Puric J., Dojcinovic I.P., Astashynski V.M., Kuraica M.M., Obradovic B.M. Electric and thermodynamic properties of plasma flows created by a magnetoplasma compressor. *Plasma Sources Science & Technology*, 2003, vol. 13, pp. 74–84. DOI: 10.1088/0963-0252/13/1/010.
31. Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.U., Goncharov A.F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon. *Carbon*, 1996, vol. 34, pp. 141–153. DOI: 10.1016/0008-6223(96)00170-4.
32. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. The Cu–Si (Copper-Silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1986, vol. 7, pp. 170–178. DOI: 10.1007/BF02881559.

Information about the authors

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, Engineer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. arn1@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0003-4761-8863>

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>

Yuliya N. Vympina, Cand. Sc., Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. ynp2@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8260-2843>

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>

Evgenia G. Orlova, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. laflleur@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6113-7866>

Received: 30.11.2023

Revised: 19.04.2024

Accepted: 16.05.2024

УДК 66.092-977

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4605

Шифр специальности ВАК: 2.4.6

Энергетический потенциал использования биомассы растительного и животного происхождения применительно к процессу ее термической переработки

А.В. Астафьев¹, К.Т. Ибраева^{1✉}, И.Д. Димитрюк^{1,2}, Е.А. Арбузова¹

¹Тюменский государственный университет, Россия, г. Тюмень

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉k.ibraeva@utmn.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования определяется необходимостью эффективной утилизации отходов биомассы, образующихся в значительном количестве в различных отраслях промышленности. Перспективным способом переработки биомассы является пиролиз, который сопровождается экзотермическими реакциями. *Цель:* оценка возможности покрытия тепловых затрат пиролиза биомассы растительного и животного происхождения за счет тепловыделения в процессе разложения. *Методы.* Теплотехнические характеристики биомассы определены согласно аттестованным методикам. Термический анализ исследуемого сырья проведен на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449 F5 Jupiter с интегрированным анализатором газов QMS 403 Aeolos; количественный выход продуктов пиролиза определен согласно ГОСТ 3168-93, состав образующихся газов установлен с использованием газоанализатора ТЕСТ-1 (БОНЭР, Россия). *Результаты и выводы.* По результатам термического анализа установлено, что пиролиз биомассы растительного (скорлупа кедровых орехов) и животного (навоз крупного рогатого скота) происхождения сопровождается экзотермическими реакциями, связанными с разложением органической части сырья, в температурном интервале 240–700 °С. Величина тепловыделения экзотермических реакций при деструкции скорлупы кедровых орехов составляет 1,39 МДж/кг, аналогичное значение при разложении навоза составляет 0,31 МДж/кг. Данное количество теплоты позволяет полностью покрыть тепловые затраты пиролизической переработки скорлупы кедровых орехов, доля покрытия тепловых затрат пиролиза навоза крупного рогатого скота составляет ~30 %. Дополнительным источником теплоты являются газообразные продукты пиролиза, обладающие энергетическим потенциалом, равным 3,28 и 1,58 МДж тепловой энергии на 1 кг перерабатываемой скорлупы кедровых орехов и навоза крупного рогатого скота соответственно.

Ключевые слова: биомасса, термическая переработка, энергетический потенциал, тепловые эффекты пиролиза, экзотермические реакции

Благодарности: Экспериментальная часть проведена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-79-01296 (<https://rscf.ru/project/23-79-01296/>), аналитическая часть выполнена на приборной базе, приобретенной в рамках Госзадания (грант № FEWZ-2024-0013).

Для цитирования: Энергетический потенциал использования биомассы растительного и животного происхождения применительно к процессу ее термической переработки / А.В. Астафьев, К.Т. Ибраева, И.Д. Димитрюк, Е.А. Арбузова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 43–57. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4605

UDC 66.092-977

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4605

Energy potential of using plant and animal biomass in relation to its thermal processing

A.V. Astafiev¹, K.T. Ibraeva^{1✉}, I.D. Dimitryuk^{1,2}, E.A. Arbuzova¹

¹University of Tyumen, Tyumen, Russian Federation

²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉k.ibraeva@utmn.ru

Abstract. Relevance. The need for effective utilization of biomass waste generated in significant quantities. Pyrolysis, accompanied by exothermic reactions, is a promising way of biomass processing. **Aim.** Assessment of the possibility of covering the thermal costs of plant and animal biomass pyrolysis due to heat release during decomposition. **Methods.** Proximate and ultimate analysis of biomass are determined according to certified methods. Thermal analysis of the studied raw materials was carried out on a Netzsch STA 449 F5 Jupiter synchronous thermal analyzer with an integrated gas analyzer QMS 403 Aeolos; quantitative yield of pyrolysis products was determined according to SS 3168-93, gas composition was established using the gas analyzer TEST-1 (БОНЭР, Russia). **Results and conclusions.** According to the results of thermal analysis, it was found that pyrolysis of plant (pine nut shells) and animal (cattle manure) biomass is accompanied by exothermic reactions associated with the organic part decomposition in the temperature range 240–700°C. The value of heat release of exothermic reactions during pine nut shell destruction is 1.39 MJ/kg, a similar value during manure decomposition is 0.31 MJ/kg. This amount of heat allows you to fully cover the thermal costs of pine nut shell pyrolytic processing, the share of covering the thermal costs of manure pyrolysis is ~30%. An additional source of heat is pyrolysis gaseous products with energy potential equal to 3.28 and 1.58 MJ of thermal energy per 1 kg of processed pine nut shells and manure, respectively.

Keywords: biomass, thermal processing, energy potential, pyrolysis thermal effects, exothermic reactions

Acknowledgements: The experimental part was carried out with the support of the Russian Science Foundation (project no. 23-79-01296), the analytical part was performed on an instrument base purchased under the State Assignment (grant no. FEWZ-2024-0013).

For citation: Astafiev A.V., Ibraeva K.T., Dimitryuk I.D., Arbuzova E.A. Energy potential of plant and animal biomass using in relation to its thermal processing. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 43–57. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4605

Введение

Одной из основных проблем энергетики является усиление антропогенного воздействия на климат планеты, в том числе увеличение концентрации парниковых газов в атмосфере, связанное с добычей, транспортировкой и переработкой традиционных ископаемых топлив [1–3]. В связи с этим в последние годы наблюдается развитие четвертого энергоперехода в мировой истории и увеличение доли возобновляемых источников энергии в топливно-энергетическом балансе [4, 5].

Одним из наиболее эффективных подходов к смягчению парникового эффекта является использование для производства тепло- и электроэнергии доступной, местной возобновляемой биомассы. Общеизвестно, что биомасса является CO₂-нейтральным возобновляемым источником энергии, потому что количество углерода, которое она может высвободить при сжигании, эквивалентно количеству, которое она поглощает в процессе фотосинтеза

[6]. К тому же при биологическом разложении органических веществ биомассы происходит выделение в атмосферу токсичных соединений и парниковых газов. Как правило, при естественном разложении биомассы выделяется значительное количество метана, выбросы которого оказывают влияние на глобальное потепление в 21 раз сильнее, чем выбросы углекислого газа [7]. По оценкам экспертов [8] на территории Российской Федерации ежегодно производится до 15 млрд т биомассы, из которых около 10 % может быть задействовано для нужд энергетики. При этом доля полезного использования ее не превышает одной трети, а отсутствие утилизации приводит к образованию более 30 млрд м³ метана.

Помимо экологической составляющей, внедрение технологий по переработке биомассы актуально с точки зрения вопроса энергетической безопасности регионов, не обладающих сырьевой базой. Зачастую места накопления отходов биомассы расположены в непосредственной близости от насе-

ленных пунктов с децентрализованным энерго-снабжением. Соответственно, использование биоресурсов для выработки энергии позволит добиться автономности энергетических систем на местном уровне в связи с отсутствием зависимости от поставок традиционных топлив.

Значительное количество отходов биомассы (например, скорлупы различных орехов) [9, 10] накапливается в ходе деятельности агропромышленного комплекса. Согласно [11] на долю РФ приходится около 80 % запасов Сибирского кедра, благодаря чему производство кедрового ореха составляет 10–12 млн т ежегодно. При этом доля скорлупы от общей массы составляет 50–60 % [12], вследствие чего происходит накопление больших объемов данного вида отходов, при отсутствии утилизации которых происходит разложение в течение нескольких лет [13], сопровождающееся выбросом парниковых газов в атмосферу.

Помимо вторичных ресурсов биомассы растительного происхождения большое количество отходов образуется в секторе животноводства. Согласно статистике [14] расчётная масса ежегодного образования навоза крупного рогатого скота достигает 372 млн т. В связи с тем, что его транспортировка на дальние расстояния является экономически нецелесообразной [15], животноводческие предприятия зачастую вносят навоз в близлежащие пахотные поля. Долгосрочное проведение таких мероприятий пагубно сказывается на почве и выращиваемых культурах в связи с содержанием в отходах жизнедеятельности разнообразных химических веществ, включая тяжелые металлы [16].

Сдерживающим фактором широкого использования биомассы в энергетике «традиционными» методами являются ее свойства, такие как низкая насыпная плотность, высокая влажность, неоднородность состава, высокая шлакующая способность для некоторых видов и др. [17–19]. В связи с этим активно ведется поиск технологий по переработке биомассы с целью увеличения КПД использования заложенной в нее энергии и повышения доли вовлечения в энергетическую отрасль. Кроме того, эффективная утилизация вторичных ресурсов биомассы позволит снизить экологическую нагрузку на окружающую среду и предотвратить загрязнение почв, водного и воздушного бассейнов. Одним из перспективных и широко рассматриваемых в литературе способов переработки биомассы является пиролиз [20–22]. Пиролитическая переработка обладает рядом преимуществ перед другими методами термической конверсии, основным из которых является то, что все получаемые продукты (твердые, жидкие и газообразные) могут быть использованы в энергетике или других отраслях промышленности [23–25].

Важным преимуществом пиролитической переработки биомассы является наличие экзотермических реакций при разложении сырья [26, 27]. Наиболее изученным видом биомассы является древесная – величина тепловыделения при пиролизе древесины, равная 1,2 МДж/кг, получена многими авторами в прошлом веке [28–31] и находит подтверждение в современных исследованиях [6]. Стоит отметить, что значение теплового эффекта варьируется в зависимости от происхождения перерабатываемого сырья, его состава и исходных характеристик, в связи с чем для каждого конкретного вида биомассы требуется проведение исследований. В литературе встречаются работы, посвященные изучению тепловых эффектов пиролиза отдельных видов сырья. Например, исследование [32] направлено на изучение зависимости между влажностью скорлупы фундука и теплотой экзотермических реакций процесса ее пиролиза. В работе [33] получены уравнения, описывающие тепловой эффект разложения стеблей кукурузы и рисовой соломы в зависимости от степени конверсии биомассы.

В связи с этим актуальной задачей является необходимость рассмотрения влияния вида происхождения биомассы на заложенный в нее энергетический потенциал и возможности покрытия затрат процесса пиролиза за счет использования выделяющейся при разложении теплоты, что позволит повысить эффективность технологии.

Методика исследования

Объект исследования

Объектом исследования являются два вида биоресурсов различного происхождения – скорлупа кедрового ореха (СКО), относящаяся к растительной биомассе, и навоз крупного рогатого скота, характеризующийся как биомасса животного происхождения и являющийся продуктом, прошедшим стадию пищеварительной ферментации.

Исследуемое сырье выдержано до воздушно-сухого состояния в лабораторных условиях согласно ГОСТ Р 52911-2013 и проанализировано согласно следующим методикам, утвержденным соответствующими государственными стандартами: зольность – по ГОСТ Р 56881-2016, влажность – по ГОСТ Р 33503-2015, выход летучих веществ – по ГОСТ Р 55660-2013. Теплота сгорания определена на бомбовом калориметре АБК-1 (РЭТ, Россия) согласно ГОСТ 147-2013, элементный состав (C, H, N, S) – на анализаторе Vario Micro Cube (Elementar, Германия).

Рентгеновские методы изучения минеральной части

Содержание макро- и микроэлементов в биомассе определяли при помощи энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-

720-р (Shimadzu, Япония) согласно методике, подробно изложенной в [34]. Структуру различных видов биомассы изучали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа TESCAN Vega 3 SBU (TESCAN, Чехия). Для анализа использовали предварительно высушенные образцы биомассы, которые прикрепляли к двусторонней углеродной ленте и исследовали в двух основных режимах: низковакуумный вторичный детектор Tescan (low vacuum secondary Tescan detector – LVSTD) и электроны обратного рассеяния (back scattered electrons – BSE).

Аналитическое исследование термической переработки

Термический анализ осуществляли с помощью синхронного термоанализатора Netzsch STA 449 F5 Jupiter с интегрированным масс-спектрометром QMS 403 Aeolos. Для анализа использовали образец биомассы, доведенной до воздушно-сухого состояния, массой 5 мг, который равномерно распределяли по дну корундового тигля. Далее систему дегазировали и дважды заполняли аргоном с целью создания инертной атмосферы и исключения влияния окислительных реакций на результаты исследования. Эксперимент проводили следующим образом: образец постепенно нагревали от 30 до 700 °С со скоростью 10 °С/мин в среде аргона со скоростью потока 50 мл/мин. Газообразные продукты деструкции, выделяющиеся из образца, непрерывно транспортировались по трансферной линии, обогреваемой до температуры 235 °С для

предотвращения их конденсации, к квадрупольному масс-спектрометру. Детектирование проводили для следующих масс-спектров: 2 (H_2), 16 (CH_4), 18 (H_2O), 28 (CO) и 44 (CO_2).

Физический эксперимент – термическая переработка

Определение количественного выхода продуктов пиролиза исследуемого сырья осуществляли согласно рекомендациям ГОСТ 3168-93 на изготовленном лабораторном стенде (рис. 1, а). Перед проведением эксперимента сырье измельчали в лабораторной мельнице VLM-25 (Вилитек, Россия) и просеивали на вибрационном ситовом грохоте Analysette 3 SPARTAN (Fritsch, Германия) с целью отделения фракции 0,2–1,0 мм, после чего определяли влажность на анализаторе влажности Элвиз-2С (Элиза, Россия). Навеску массой 20 г из подготовленного сырья загружали в реактор (2), который нагревали до 600 °С со скоростью 10 °С/мин. В процессе нагрева сырье разлагалось с образованием летучих продуктов (паров смолы и пирогенетической воды, пиролизного газа), поступающих в колбу-приемник (6). По окончании эксперимента установку охлаждали до комнатной температуры, после чего полученные продукты взвешивали и составляли материальный баланс пиролиза.

Физический эксперимент по установлению состава образующегося газа проводили на дооснащенном лабораторном стенде (рис. 1, б).

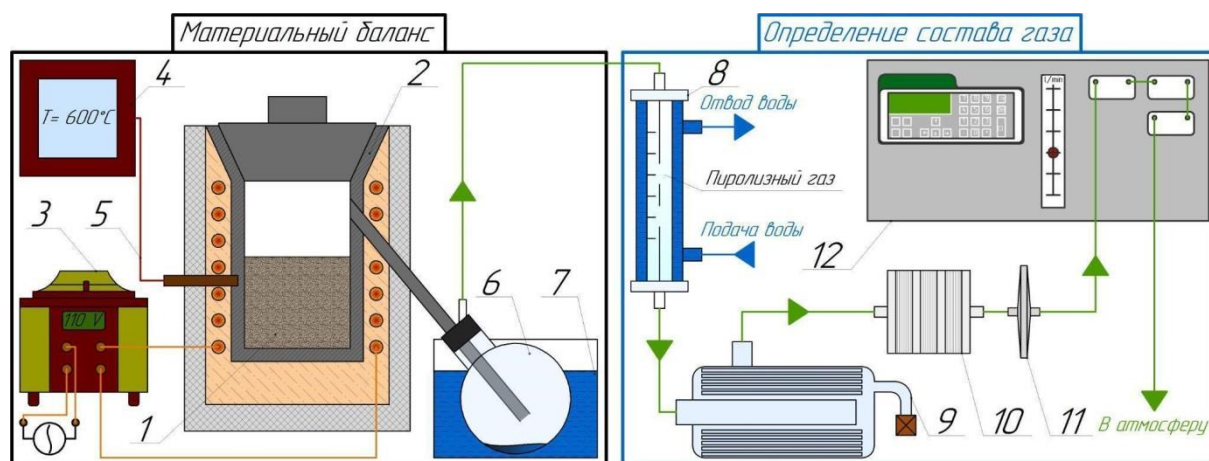


Рис. 1. Лабораторный стенд для определения материального баланса пиролиза и установления состава пиролизного газа: 1 – исследуемое сырье; 2 – реактор; 3 – лабораторный автотрансформатор; 4 – высокоточный многоканальный измеритель температур ТМ 5104 (Элемер, Россия); 5 – термопара ХА; 6 – колба-приемник для летучих продуктов пиролиза; 7 – резервуар с водой для охлаждения; 8 – проточный холодильник; 9 – фильтр со стеклянными трубками; 10 – ватный фильтр; 11 – фильтр из фторопласта; 12 – газоанализатор ТЕСТ-1 (БОНЭР, Россия)

Fig. 1. Laboratory stand for determining the pyrolysis material balance and the gas composition: 1 – raw material; 2 – reactor; 3 – laboratory autotransformer; 4 – high-precision multichannel temperature recorder TM 5104 (Elemer, Russia); 5 – Cr-Al thermocouple; 6 – receiver flask for volatile pyrolysis products; 7 – water tank for cooling; 8 – flow refrigerator; 9 – filter with glass tubes; 10 – cotton filter; 11 – fluoroplastic filter; 12 – gas analyzer TEST-1 (BONER, Russia)

Пиролизный газ проходил через систему охлаждения (8–11), после чего поступал на вход газоанализатора (12), с помощью которого фиксировали концентрации основных компонентов (CH_4 , CO_2 , CO , H_2) в его составе. Теплосодержание газообразных продуктов (в пересчете на 1 кг исследуемого сырья) определяли по формуле:

$$Q = \left(\frac{W_{\text{газа}}}{100} \right) \cdot \left(\frac{C_i Q_i}{100} \right) / \rho_{\text{газа}}, \text{ МДж/кг}, \quad (1)$$

где $W_{\text{газа}}$ – количественный выход газообразных продуктов при пиролизе исследуемого сырья, %; C_i – средняя концентрация горючего компонента (CH_4 , CO , H_2) в составе газообразных продуктов, %; Q_i – теплота сгорания горючего компонента (CH_4 , CO , H_2) в составе газообразных продуктов, МДж/м³; $\rho_{\text{газа}}$ – плотность газообразных продуктов, кг/м³.

Обсуждение результатов

Характеристики исследуемого сырья

По результатам определения теплотехнических характеристик (табл. 1) следует отметить, что для рассматриваемых видов биомассы характерен высокий выход летучих веществ (>75 %) в отличие от твердых ископаемых топлив (5,0–41,5 %) [35]. Это свидетельствует о высокой реакционной способности органического вещества и эффективности переработки биомассы термическими методами.

Таблица 1. Теплотехнические характеристики и элементный состав исследуемого сырья

Table 1. Proximate and ultimate analysis of raw materials

Характеристика/Parameter	СКО Pine nut shell	Навоз Manure
Влажность/Moisture W^a , %	7,2	9,0
Зольность на сухую массу Ash content on dry basis A^d , %	0,7	15,6
Выход летучих веществ Volatile matter yield V^{daf} , %	76,5	75,2
Низшая теплота сгорания Q_i^l , МДж/кг Low calorific value Q_i^l , МДж/кг	18,0	14,9
Элементный состав на сухую массу Elemental composition on dry basis, %		
C^d	52,31	45,05
H^d	5,84	4,98
N^d	0,32	2,27
S^d	следы/traces	0,19
O^d	40,83	31,91

Главной отличительной особенностью между рассматриваемыми видами биомассы является значение зольности: СКО относится к низзолным видам биомассы ($A^d=0,7$ %, что значительно ниже среднего значения из диапазона для растительной биомассы (5,4 %)) [17]). В совокупности с высоким содержанием углерода (52,31 %) и водорода

(5,84 %) это приводит к высокому значению теплоты сгорания, равному 18,0 МДж/кг. Навоз, являющийся биомассой животного происхождения, в отличие от растительной биомассы обладает высокой зольностью (15,6 %), что является средним значением из диапазона для различных типов навоза [36], за счет чего его теплота сгорания ниже, чем у СКО, и составляет 14,9 МДж/кг. В составе СКО практически отсутствует сера, содержание серы в навозе ниже по сравнению с другими видами навоза крупного рогатого скота [37] и составляет 0,19 %.

Помимо состава органической составляющей исследуемого сырья важным фактом при термической переработке является распределение компонентов в минеральной части и структура биомассы. Макроструктура исследуемого сырья представлена на рис. 2, из которого следует отметить, что структура СКО является более однородной по сравнению с навозом, структура которого отличается хаотичным распределением разнородных неорганических частиц [38]. Отмечены различия в составе минеральной части исследуемых образцов (рис. 2): в составе растительной биомассы (СКО) преобладают щелочные металлы, такие как натрий и калий, которые являются одними из ключевых питательных веществ, необходимых для роста растений; в биомассе животного происхождения отмечено наличие щелочноземельных металлов, таких как кальций и магний, а также кремния.

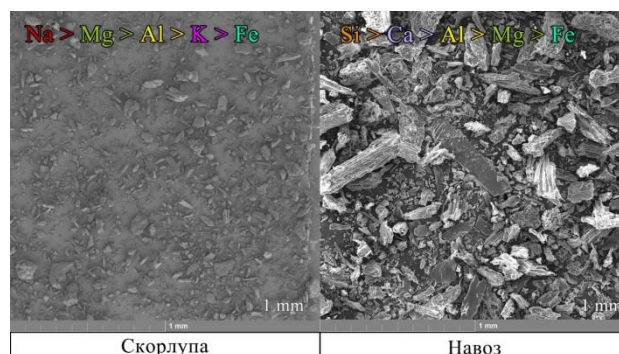


Рис. 2. СЭМ-изображения исследуемого сырья и содержание основных элементов в минеральной части

Fig. 2. SEM images of the studied raw materials and main elements content in the mineral part

Материальный баланс термической переработки

Согласно результатам материального баланса отмечено, что вне зависимости от типа исследуемого сырья преимущественный количественный выход среди продуктов пиролиза характерен для углеродистого остатка и составляет около 40 % (рис. 3). Далее следует пиролизный газ, выделяющийся в значительном количестве (31,6–35,6 %).

Наименьший выход приходится на смолу – при переработке СКО он составляет 8,9 %, навоза – 9,7 %.

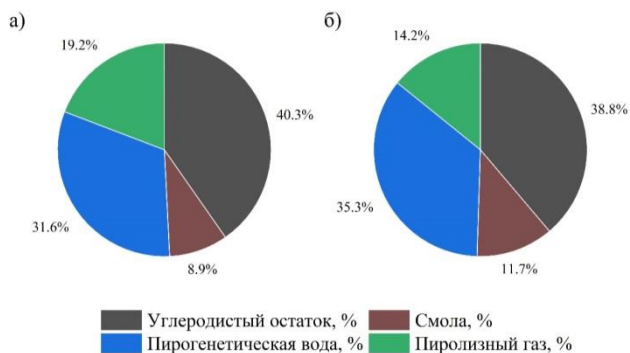


Рис. 3. Материальный баланс пиролиза СКО (а) и навоза (б)

Fig. 3. Material balance of pine nut shell (а) and manure (б) pyrolysis

Термический анализ и масс-спектрометрия исследуемого сырья

Динамика разложения сырья в ходе нагрева и состав летучих продуктов пиролиза зависит как от содержания компонентов в органической части биомассы, так и от их взаимодействия при термическом разложении. Основными компонентами в составе биомассы являются гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин. Согласно исследованиям других авторов [37, 39, 40] гемицеллюлоза является наименее стойким элементом по отношению к нагреву – активная потеря массы происходит до 300 °С. Основная потеря массы при разложении целлюлозы наблюдается при температурах 260–400 °С, а термический распад лигнина протекает равномерно в широком температурном диапазоне 200–540 °С (по некоторым данным [41] – вплоть до 900 °С). Можно отметить некоторые расхождения в содержании полимеров в составе исследуемой биомассы (табл. 2), примечательно схожее соотношение гемицеллюлозы в СКО и навозе и наименьшие концентрации целлюлозы и лигнина в навозе (около 10 %).

Таблица 2. Компонентный состав биомассы на основании литературных данных [42, 43]

Table 2. Component biomass composition based on literature data [42, 43]

Биомасса Biomass	Гемицеллюлоза Hemicellulose	Целлюлоза Cellulose	Лигнин Lignin
	%		
СКО Pine nut shell	25–30	25–30	30–40
Навоз Manure	25	10	10

Отличительной особенностью навоза ввиду природы его происхождения является более сложный состав органической части, которая помимо вышеперечисленных компонентов включает экстрактивные вещества [44]. При этом большинство экстрактивных соединений являются термически нестабильными – максимальная потеря массы происходит при температуре около 200 °С [45]. Кроме того, их содержание в составе биомассы приводит к увеличению выхода пирогенетической воды при пиролизе [46], что подтверждается результатами материального баланса – выход жидких продуктов при переработке навоза на 4 % больше аналогичного значения для СКО (рис. 3).

Согласно результатам термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ-ДСК) исследуемой биомассы (рис. 4, а; 5, а) начало активного разложения сырья приходится на температуру 240 °С, незначительное уменьшение массы до этой температуры связано с испарением внешней влаги. Данный факт подтверждается увеличением интенсивности ионного тока на масс-спектрах, соответствующих молекулярной массе воды (рис. 4, б; 5, б), и эндотермическими «минимумами» на ДСК-кривых в температурном интервале 30–120 °С (рис. 4, а; 5, а). Последующая потеря массы в температурном интервале 120–240 °С связана с начальной стадией разложения наименее стойких к термическому нагреву компонентов в составе биомассы – например, согласно [47], деструкция ксилана начинается при температуре 150 °С.

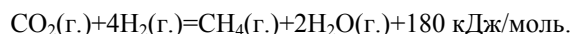
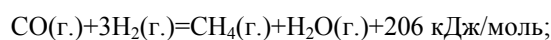
При нагреве свыше 240 °С протекает активная стадия пиролиза биомассы, сопровождающаяся образованием основного количества летучих продуктов и заканчивающаяся при температуре 500 °С, после чего происходит незначительная потеря массы до окончания нагрева (700 °С). При этом разложение сырья сопровождается экзотермическими реакциями, что подтверждается «максимумами» на ДСК-кривых. При разложении СКО реакции с выделением теплоты протекают в температурных интервалах 240–375 и 450–700 °С (рис. 4, а), для пиролиза навоза аналогичные значения составляют 240–360 и 560–670 °С (рис. 5, а).

Стоит отметить, что первый экзотермический «максимум» сопровождается активным разложением сырья – скорость потери массы составляет 0,34 и 0,26 % на 1 градус конверсии СКО и навоза соответственно. Данный факт указывает на разложение ксилана, целлюлозы и гемицеллюлозы в составе биомассы с образованием большого количества летучих продуктов, а также на первую стадию разложения лигнина [48]. При этом термическая деструкция данных компонентов протекает с выделением теплоты. Например, образование левоглюкозана, являющегося основным компонентом пиро-

лизной смолы, из целлюлозы сопровождается значительным экзотермическим эффектом в интервале температур 320–350 °С [48]. В общей сложности температурный интервал протекания экзотермических реакций разложения целлюлозы приходится на значения 270–450 °С [49, 50]. Основная потеря массы при деструкции ксилана происходит экзотермически при температурах от 220 до 315 °С [51], а пик реакций разложения лигнина с выделением теплоты приходится на 365 °С [41, 52].

Согласно результатам масс-спектрометрии (рис. 4, в–г; 5, в–г) экзотермические реакции до 400 °С сопровождаются выделением CO₂, CO, CH₄, H₂O и незначительного количества H₂. В температурном интервале 200–400 °С происходит образование пирогенетической воды, связанное с разложением органической части сырья (рис. 4, б; 5, б). Образование углекислого газа происходит в ходе крекинга и риформинга функциональных групп

C=O и COOH при разложении гемицеллюлозы, а CO – в ходе крекинга эфирных (C–O–C) и карбоновых групп (C=O) при деструкции целлюлозы [40, 41], также значительное количество CO₂ образуется при разложении ксилана [51]. Выделение H₂ и CH₄ происходит в ходе термического преобразования лигнина [41]. При этом реакции метанирования оксидов углерода протекают со значительным выделением теплоты [53]:



Факт протекания данных реакций подтверждается тем, что на полученных массспектрах летучих продуктов пиролиза исследуемой биомассы максимальное выделение метана и воды происходит при температуре ~350 °С, соответствующей первому экзотермическому «максимуму» (рис. 4, 5).

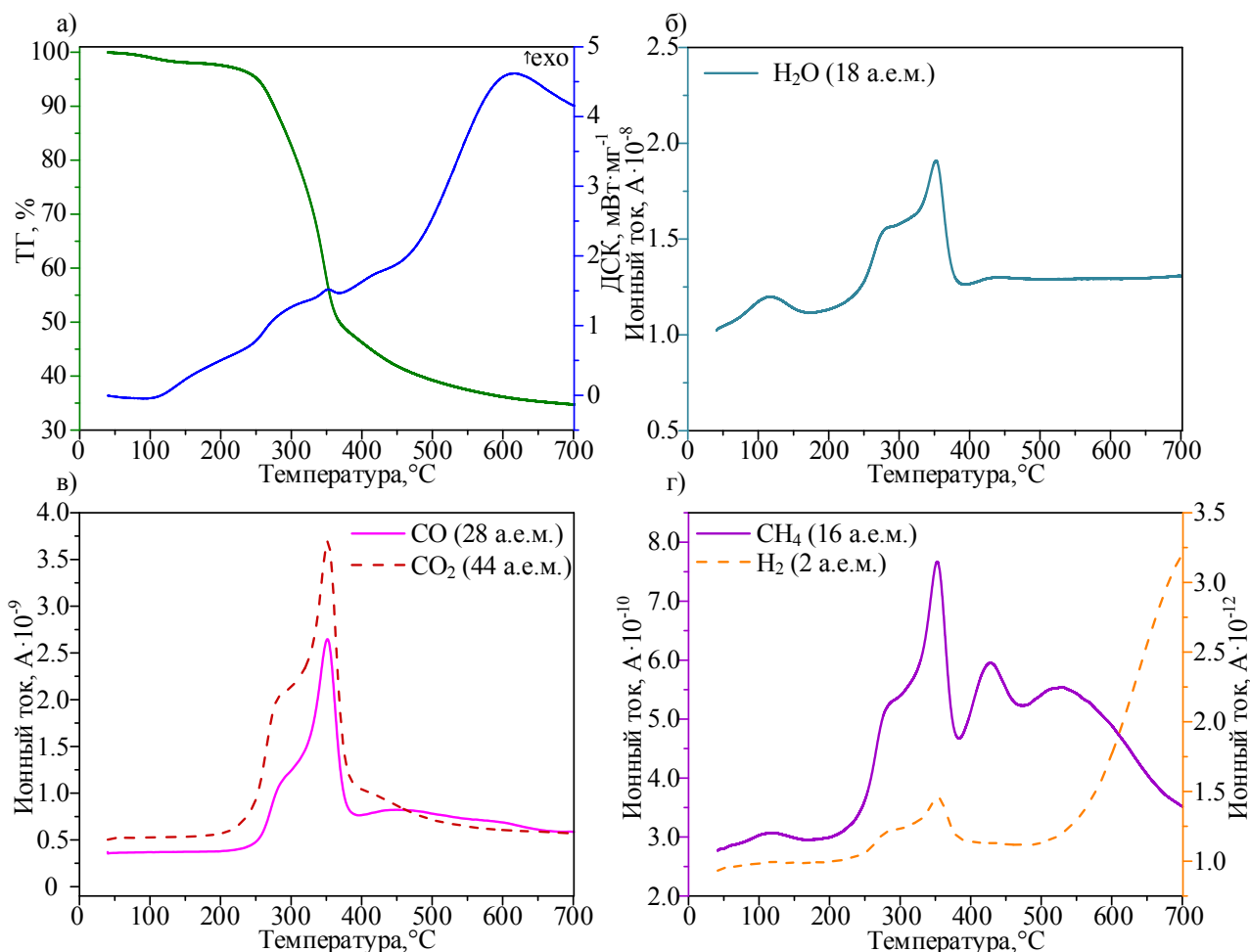


Рис. 4. Кривые ТГ, ДСК и масс-спектрометрии при исследовании СКО: а) кривые термического анализа (ТГ и ДСК); б) данные масс-спектрометрии (18 а.е.м.); в) данные масс-спектрометрии (28 и 44 а.е.м.); г) данные масс-спектрометрии (2 и 16 а.е.м.)

Fig. 4. TG, DSC and mass spectrometry curves at study of pine nut shells: а) curves of thermal analysis (TG and DSC); б) mass spectrometry data (18 amu); в) mass spectrometry data (28 and 44 amu); г) mass spectrometry data (2 and 16 amu)

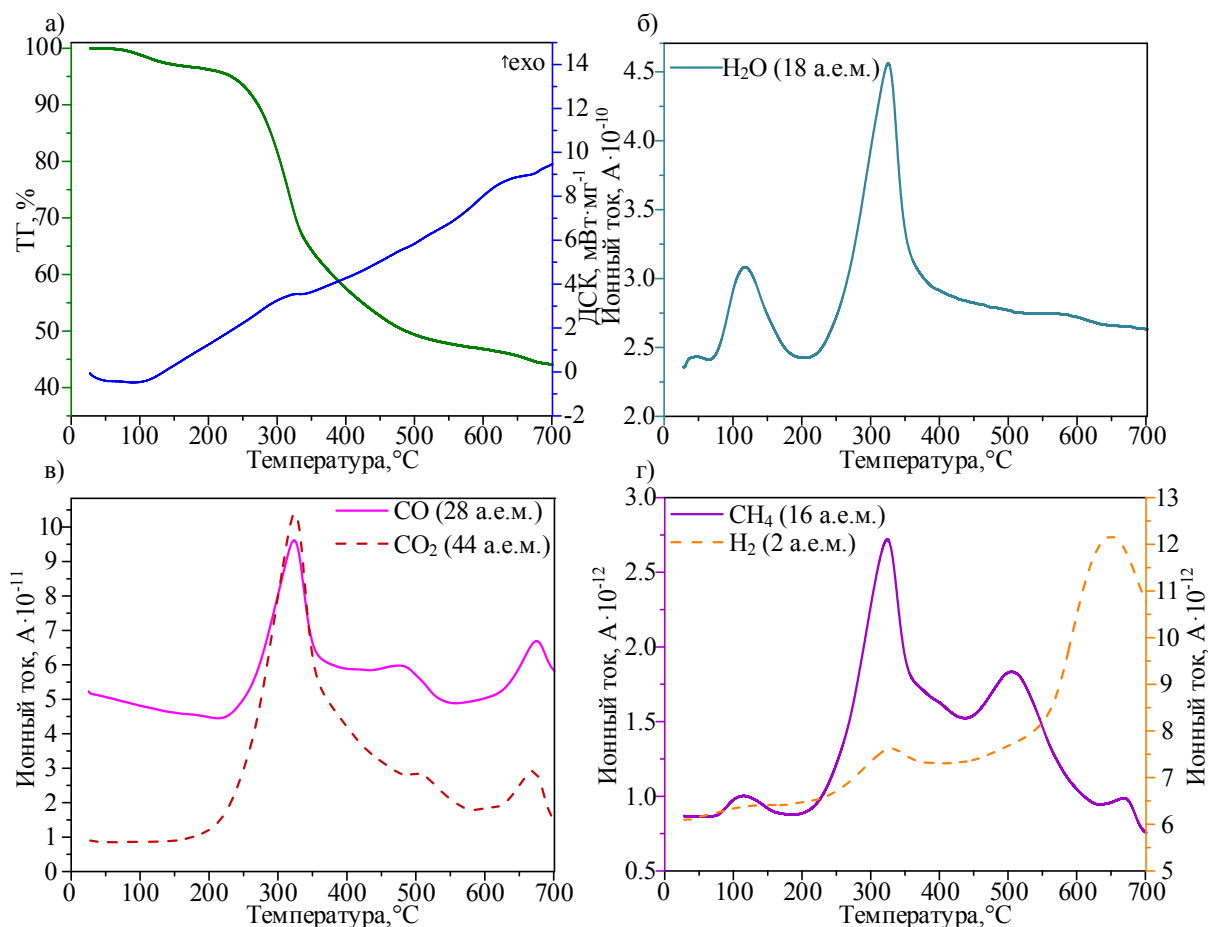


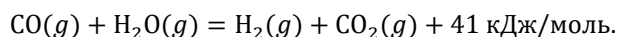
Рис. 5. Кривые ТГ, ДСК и масс-спектрометрии при исследовании навоза: а) кривые термического анализа (ТГ и ДСК); б) данные масс-спектрометрии (18 а.е.м.); в) данные масс-спектрометрии (28 и 44 а.е.м.); г) данные масс-спектрометрии (2 и 16 а.е.м.)

Fig. 5. TG, DSC and mass spectrometry curves at study of manure: а) curves of thermal analysis (TG and DSC); б) mass spectrometry data (18 amu); в) mass spectrometry data (28 and 44 amu); г) mass spectrometry data (2 and 16 amu)

В температурном интервале второго экзотермического «максимума» (450–500 °С при переработке СКО, 560–670 °С – навоза) практически не образуется летучих продуктов пиролиза – скорость потери массы ниже в 10–12 раз по сравнению с первым экзотермическим «максимумом» и составляет 0,03 % на 1 градус конверсии вне зависимости от типа сырья. Незначительное уменьшение массы связано с разложением лигнина, деструкция которого, как было отмечено ранее, протекает до 900 °С [41].

Выделение теплоты при этих температурах может быть обусловлено реакциями перестройки структуры углеродистого остатка и вторичными реакциями взаимодействия между продуктами пиролиза [33, 41]. Например, образование углеродистого остатка при деструкции лигнина происходит за счет разрыва относительно слабых связей с последующим образованием более стойких структур [54]. Также стоит отметить, что, согласно полученным масс-спектрам, нагрев сырья свыше 550 °С

сопровождается увеличением количества водорода в газообразных продуктах пиролиза (рис. 4, г; 5, г). При этом экзотермический тепловой эффект, предположительно, связан с протеканием реакции взаимодействия окиси углерода с пирогенетической водой [54]:



Данный факт подтверждается тем, что на масс-спектрах, соответствующих молекулярной массе H₂O, не наблюдается «максимумов» при температурах свыше 400 °С (рис. 4, б; 5, б).

Отличительной чертой разложения биомассы животного происхождения является тот факт, что на масс-спектрах, соответствующих CO и CO₂, помимо основного «пика» зарегистрированы два менее интенсивных «максимума» при температурах 500 и 650 °С (рис. 5, в). Это может быть обусловлено тем, что экстрактивные вещества в составе навоза увеличивают активность органических компонентов и способствуют выделению окиси и двуокиси

си углерода при разложении структурных соединений [55]. Кроме того, согласно [41], при температурах выше 600 °С с выделением СО происходит термический крекинг пиролизной смолы, а образование CO_2 может быть связано с протеканием вторичных реакций взаимодействия углеродистого остатка с летучими продуктами [56].

Тепловой эффект пиролиза и оценка автотермичности процесса

Использование теплоты экзотермических реакций, выделяющейся в ходе разложения сырья, для покрытия тепловых затрат пиролиза позволит добиться снижения количества внешней подведенной энергии для проведения процесса, что положительно скажется на стоимости продукции и, следовательно, ее конкурентоспособности. Для пиролизической переработки требуется подвод тепловой энергии в количестве, необходимом для испарения влаги, содержащейся в сырье, его нагрева до температуры начала активного разложения с последующим термическим преобразованием в конечные продукты. Количество потенциально необходимой энергии рассчитано согласно методике, представленной в [57], и составило 1,29 и 1,17 МДж для пиролиза 1 кг СКО и навоза соответственно (при температуре пиролиза, равной 700 °С). Следует отметить, что для термической переработки отходов животноводства требуется меньшее количество теплоты, чем для пиролиза растительной биомассы (СКО), что связано с высокой зольностью навоза (табл. 1) и, как следствие, меньшим значением теплоемкости [58].

Согласно результатам ТГ-ДСК анализа СКО (рис. 4, а) рассчитана величина тепловыделения экзотермических реакций разложения (1,39 МДж/кг), протекающих до температуры 700 °С. Аналогичное значение, полученное на основании результатов ТГ-ДСК анализа навоза (рис. 5, а), составило 0,31 МДж/кг. При этом при оценке отклонений на ДСК-кривых выявлено, что величина тепловыделения, соответствующего второму экзотермическому «максимуму», больше аналогичного значения для первого «пика». Это свидетельствует о большем вкладе реакций, протекающих в ходе термического преобразования лигнина, в суммарный тепловой эффект пиролиза. Данный факт подтверждается литературными данными – исследователями в статье [33] получено, что тепловой эффект вторичных реакций разложения лигноцеллюлозной биомассы (древесины и соломы) практически в 10 раз больше аналогичного значения для «чистой» целлюлозы, основное разложение которой происходит до 400 °С.

Сравнение тепловых затрат пиролиза с величиной тепловыделения экзотермических реакций разложения биомассы позволяет сделать вывод о том, что при конечной температуре процесса, равной

700 °С, возможно осуществление пиролиза СКО за счет собственного тепловыделения. При термической переработке навоза доля покрытия тепловых затрат процесса за счет теплоты экзотермических реакций составляет ~30 %. Для покрытия остальной части тепловых затрат процесса может быть использована потенциальная теплота, заложенная в выделяющиеся газообразные продукты пиролиза.

При этом дополнительная эффективность пиролиза СКО обеспечивается тем, что целевой продукт – углеродистый остаток – является перспективным материалом для использования в качестве мелиоранта или сорбента. В случае с переработкой навоза, обладающего IV классом опасности [59, 60], решается проблема необходимости его утилизации, сопровождающейся также получением твердого продукта, полезного для различных отраслей промышленности [58].

Количественное распределение компонентов в составе пиролизного газа

Согласно результатам масс-спектрометрии газообразных продуктов пиролиза исследуемых ресурсов биомассы выявлено наличие в их составе основных горючих компонентов (CH_4 , H_2 , СО), а также балластного негорючего компонента CO_2 . Для определения количественных концентраций компонентов проведены физические эксперименты, температурный диапазон которых выбран до 600 °С, так как согласно проведенным аналитическим исследованиям (рис. 4, а; 5, а) при нагреве выше этой температуры практически не происходит выделения летучих продуктов. По результатам проведенных экспериментов определен средний состав пиролизного газа в рассматриваемом температурном интервале (рис. 6).

В составе пиролизного газа СКО отмечена более высокая концентрация горючих компонентов по сравнению с пиролизным газом навоза – суммарная доля CH_4 , СО и H_2 составляет 65 и 53 % соответственно. В совокупности с тем, что количество образующихся газообразных продуктов при пиролизе СКО в 1,4 раза больше аналогичного значения для навоза (рис. 3), это приводит к тому, что теплота, заложенная в газообразные продукты переработки СКО, в 2,1 раз выше (рис. 6, в).

Кроме того, находит место корреляция между концентрацией метана в составе газа и величиной тепловыделения при разложении сырья. Концентрация метана в составе газообразных продуктов пиролиза СКО в 1,5 раза превышает аналогичное значение для переработки навоза (рис. 6, а; 6, б). При этом, согласно полученным результатам ТГ-ДСК анализа (рис. 4, а; 5, а), величина тепловыделения при разложении СКО значительно выше по сравнению с теплотой экзотермических реакций деструкции навоза.

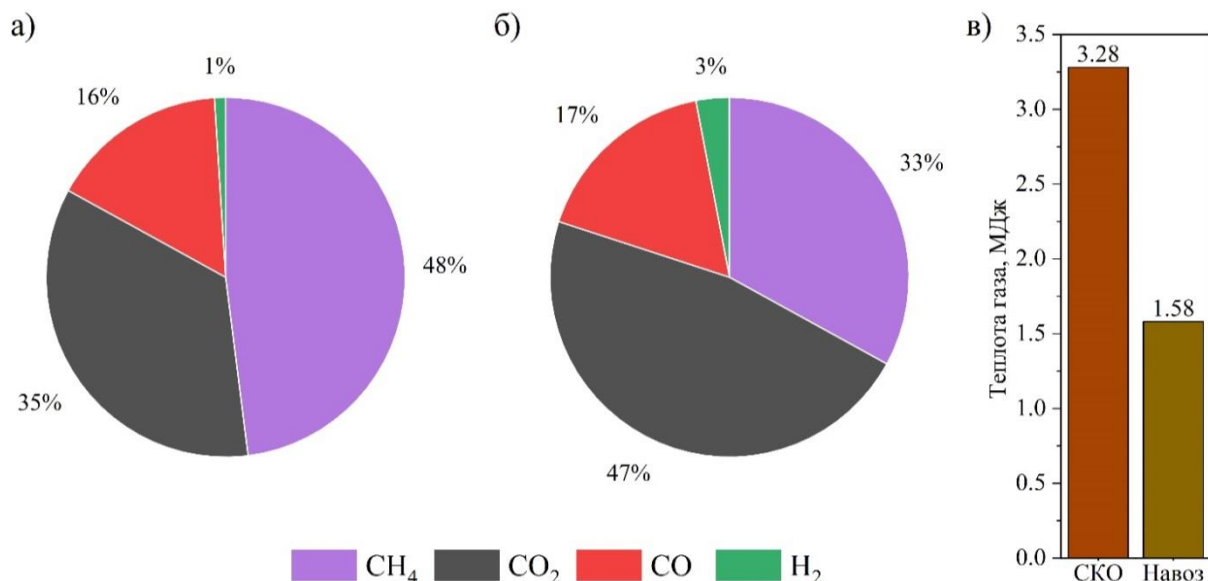


Рис. 6. Состав пиролизного газа СКО (а) и навоза (б); теплота сгорания газообразных продуктов, выделяющихся при переработке 1 кг исследуемого сырья (в)

Fig. 6. Pyrolysis gas composition of pine nut shells (a) and manure (б); heat of gaseous products combustion released during the raw materials (1 kg) processing (в)

На основании данных по компонентному составу газа по формуле (1) рассчитано его теплосодержание относительно 1 кг перерабатываемого сырья (рис. 6, в), которое составило 3,28 и 1,58 МДж для СКО и навоза соответственно. Для наглядного представления результатов обобщены данные по тепловым затратам процесса пиролиза биомассы различного происхождения, величине тепловых эффектов экзотермических реакций ее разложения, а также теплосодержанию образующихся газообразных продуктов (рис. 7). Общее количество теплоты от теплового эффекта и теплосодержания газа позволит полностью покрыть затраты энергии на переработку навоза. В случае с СКО, так как величина теплового эффекта разложения сырья выше тепловых затрат, пиролизный газ может быть реализован для получения электроэнергии, отопления, питания технологического оборудования на производстве или для близлежащих потребителей, что дополнительно увеличит эффективность технологии.

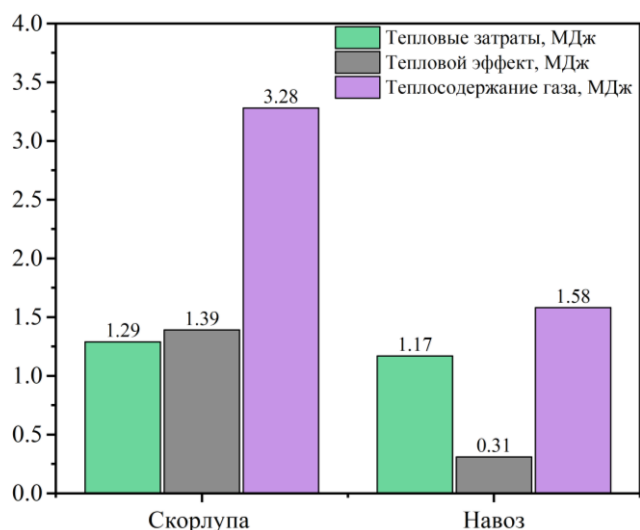


Рис. 7. Распределение теплоты в процессе пиролиза исследуемой биомассы

Fig. 7. Heat distribution of the biomass pyrolysis

Закключение

По результатам работы установлено, что пиролиз биомассы растительного (скорлупа кедровых орехов) и животного (навоз крупного рогатого скота) происхождения сопровождается протеканием экзотермических реакций, связанных с разложением органической части сырья. При термической переработке скорлупы кедровых орехов реакции с выделением теплоты протекают в температурных интервалах 240–375 и 450–700 °С, для пиролиза навоза аналогичные значения составляют 240–360 и 560–670 °С.

Относительно биомассы растительного происхождения выявлено, что тепловые эффекты, протекающие в процессе деструкции скорлупы кедровых орехов, позволяют покрыть тепловые затраты, необходимые для реализации пиролиза. Кроме того, согласно компонентному составу газа его теплосодержание относительно 1 кг перерабатываемой скорлупы составляет 3,28 МДж. Пиролизный газ может быть реализован для получения электроэнергии, отопления, питания технологического оборудования на производстве или для близлежащих потребителей, что дополнительно увеличит эффективность технологии.

В случае с биомассой животного происхождения (навозом) энергоэффективность технологии обеспечивается двумя путями: в значительной степени использованием тепла пиролизных газов (1,58 МДж), а также частично (~30 %) за счет тепла экзотермических реакций деструкции биомассы.

Таким образом, показана возможность покрытия тепловых затрат пиролиза биомассы растительного и животного происхождения за счет тепловыделения в процессе разложения и теплосодержания газообразных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. World energy balances and statistics (International Energy Agency) URL: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser/?country=WORLD&fuel=CO2%20emissions&indicator=CO2BySector> (дата обращения 15.02.2024).
2. Climate change 2014: synthesis report / Eds. R.K. Pachauri, L.A. Meyer. – Geneva, 2014. – 151 p. URL: <https://epic.awi.de/id/eprint/37530/> (дата обращения 15.02.2024).
3. Грачев В.А., Плямина О.В. Экологические характеристики разных способов производства электроэнергии // Атомная энергия. – 2017. – Т. 123. – № 3. – С. 160–164.
4. Митрова Т. Энергопереход и риски для России // Нефтегазовая магистраль. – 2021. – № 6. – С. 28–34.
5. Еремин В.В. Четвертый энергетический переход – барьеры и пути преодоления // Экономика. Налоги. Право. – 2023. – Т. 16. – № 3. – С. 35–45. DOI: 10.26794/1999-849X-2023-16-3-35-45.
6. Зайченко В.М., Сычев Г.А., Шевченко А.Л. Тепловые эффекты при торрефикации растительной биомассы. Эксперимент и математическое моделирование // Теплоэнергетика. – 2023. – № 5. – С. 31–39. DOI: 10.56304/S0040363623050089.
7. Жизнин С.З., Тимохов В.М. Влияние энергетики на устойчивое развитие // Мировая экономика и международные отношения. – 2017. – Т. 61. – № 11. – С. 34–42. DOI: 10.20542/0131-2227-2017-61-11-34-42.
8. Биоэнергетика в Российской Федерации. Дорожная карта на 2019–2030 годы. Подготовлена ТП «Биоэнергетика» в соответствии со Стратегической Программой Исследований. – М., 2019. – 29 с.
9. Stand L.M., Ochoa G.V., Forero J.D. Energy and exergy assessment of a combined supercritical Brayton cycle-orc hybrid system using solar radiation and coconut shell biomass as energy source // Renewable Energy. – 2021. – Vol. 175. – P. 119–142. DOI: 10.1016/j.renene.2021.04.118.
10. Ugwu E.I., Agunwamba J.C. A review on the applicability of activated carbon derived from plant biomass in adsorption of chromium, copper, and zinc from industrial wastewater // Environmental monitoring and assessment. – 2020. – Vol. 192. – № 4. – P. 240. DOI: 10.1007/s10661-020-8162-0.
11. Забродина С.В., Гончаров Д.А., Ефремов А.А. Научные подходы к комплексной переработке недревесной продукции сосны сибирской (кедра) // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2006. – № 10. – С. 318–327.
12. Цапалова И.Э., Губина М.Д., Позняковский В.М. Экспертиза дикорастущих плодов, ягод и травянистых растений. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 2000. – 178 с.
13. How long it takes for 60+ common items to decompose? URL: <https://www.conserve-energy-future.com/how-long-does-it-take-to-decompose.php> (дата обращения 15.02.2024).
14. Сырчина Н.В., Пилип Л.В., Ашихмина Т.Я. Химическая деградация земель под воздействием отходов животноводства // Теоретическая и прикладная экология. – 2022. – № 3. – С. 219–225. DOI: 10.25750/1995-4301-2022-3-219-225.
15. Järvan M., Vettik R., Tamm K. The importance and profitability of farmyard manure application to an organically managed crop rotation // Zemdirbyste-Agriculture. – 2017. – Vol. 104. – № 4. – P. 321–328. DOI: 10.13080/z-a.2017.104.041.
16. Kumar R.R., Park B.J., Cho J.Y. Application and environmental risks of livestock manure // Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry. – 2013. – Vol. 56. – P. 497–503. DOI: 10.1007/s13765-013-3184-8.
17. An overview of the chemical composition of biomass / S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva // Fuel. – 2010. – Vol. 89. – P. 913–933. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.
18. Performance of a pellet boiler fired with agricultural fuels / L. Carvalho, E. Wopienka, C. Pointner, J. Lundgren, V.K. Verma, W. Haslinger, C. Schmidl // Applied energy. – 2013. – Vol. 104. – P. 286–296. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.10.058.
19. Чернецкий М.Ю., Дектерев А.А., Бурдуков А.П. Расчетное исследование факельного горения мелкодисперсного лигноцеллюлозного сырья // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2013. – Т. 6. – № 6. – С. 625–636.
20. An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies / M.N. Uddin, K. Techato, J. Taweekun, M.M. Rahman, M.G. Rasul, T.M.I. Mahlia, S.M. Ashrafur // Energies. – 2018. – Vol. 11. – № 11. – P. 1–24. DOI: 10.3390/en11113115.
21. Historical developments of pyrolysis reactors: a review / J.A. Garcia-Nunez, M.R. Pelaez-Samaniego, M.E. Garcia-Perez, I. Fonts, J. Abrego, R.J.M. Westerhof, M. Garcia-Perez // Energy & fuels. – 2017. – Vol. 31. – № 6. – P. 5751–5775. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00641.
22. Biomass pyrolysis: past, present, and future / T.Y. Fahmy, Y. Fahmy, F. Mobarak, M. El-Sakhawy, R.E. Abou-Zeid // Environment, Development and Sustainability. – 2020. – Vol. 22. – P. 17–32. DOI: 10.1007/s10668-018-0200-5.
23. Исламова С.И. Методы термической переработки и утилизации древесных отходов // Труды Академэнерго. – 2015. – № 2. – С. 88–97.
24. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review // Energy & Fuels. – 2006. – Vol. 20. – № 3. – P. 848–889. DOI: 10.1021/ef0502397
25. Kan T., Strezov V., Evans T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – Vol. 57. – P. 1126–1140. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.185.
26. Di Blasi C., Galgano A., Branca C. Exothermic events of nut shell and fruit stone pyrolysis // Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Vol. 7. – № 9. – P. 9035–9049. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b01474.
27. Branca C., Galgano A., Di Blasi C. Multi-scale analysis of the exothermic behavior of agricultural biomass pyrolysis // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2023. – Vol. 173. – P. 1–11. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.106040.

28. Roberts A.F. The heat of reaction during pyrolysis of wood // *Combustion and Flame*. – 1971. – Vol. 17. – P. 79–86. DOI: 10.1016/S0010-2180(71)80141-4.
29. Выродов В.А., Кислицын А.Н., Глухарева М.И. Технология лесохимических производств. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 352 с.
30. Левин Э.Д. Теоретические основы производства древесного угля. – М.: Лесная промышленность, 1980. – 151 с.
31. Справочник лесохимика. 2-е изд., перераб. и доп. / С.В. Чудинов, А.Н. Трофимов, А.Г. Узлов, А.Н. Кислицын, Ю.М. Гольдшмит, М.И. Глухарева. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 271 с.
32. Analysis of the interactions between moisture evaporation and exothermic pyrolysis of hazelnut shells / C. di Blasi, A. Galgano, C. Branca, M. Clemente // *Energy & Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – № 10. – P. 7878–7886. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00856.
33. Investigation of heat of biomass pyrolysis and secondary reactions by simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry / Q. Chen, R. Yang, B. Zhao, Y. Li, S. Wang, H. Wu, Y. Zhuo, C. Chen // *Fuel*. – 2014. – Vol. 134. – P. 467–476. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.05.092.
34. Flour-milling waste as a potential energy source. The study of the mineral part / K. Ibraeva, R. Tabakaev, N. Yazykov, M. Rudmin, Y. Dubinin, A. Zavorin // *Fuel*. – 2021. – Vol. 285. DOI: 10.1016/J.FUEL.2020.119240
35. Абрютин А.А. и др. Тепловой расчет котлов (нормативный метод). 3-е изд., перераб. и доп. – СПб: Изд-во НПО ЦКТИ, 1998. – 258 с.
36. Valorization of animal manure via pyrolysis for bioenergy: a review / G. Su, H.C. Ong, N.W.M. Zulkifli, S. Ibrahim, W.H. Chen, C.T. Chong, Y.S. Ok // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – Vol. 343. – P. 130965. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2022.130965
37. De Wild P., Reith H., Heeres E. Biomass pyrolysis for chemicals // *Biofuels*. – 2011. – Vol. 2. – P. 185–208. DOI: 10.4155/bfs.10.88
38. Microwave pyrolysis of cattle manure: initiation mechanism and product characteristics / R. Tabakaev, I. Kalinich, A. Mostovshchikov, I. Dimitryuk, A. Asilbekov, K. Ibraeva, S. Preis // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2023. – Vol. 112. – P. 1–12. DOI: 10.1007/s13399-023-04686-9.
39. Энерготехнологическое использование биомассы / И.И. Лиштван, В.М. Дударчик, В.М. Крайко, Е.В. Ануфриева, Е.А. Смолячкова // *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*. – 2017. – № 4. – С. 91–101.
40. Quan C., Gao N., Song Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2016. – Vol. 121. – P. 84–92. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.07.005.
41. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis / H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng // *Fuel*. – 2007. – Vol. 86. – P. 1781–1788. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
42. Dhyani V., Bhaskar T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass // *Renewable energy*. – 2018. – Vol. 129. – P. 695–716. DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.035
43. Xu Y., Chen B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis // *Bioresource technology*. – 2013. – Vol. 146. – P. 485–493. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.07.086
44. Tu D., Dong H., Shang B. Pyrolysis behavior of selected manures using TG-FTIR techniques // *Livestock Environment VIII*. – Iguassu Falls, Brazil, 31 August – 4 September 2008. – USA: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009. – P. 30. DOI: 10.13031/2013.25501
45. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review / S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2017. – Vol. 62. – P. 33–86. DOI: 10.1016/j.pecs.2017.05.004.
46. Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues / M. Melzer, J. Blin, A. Bensakhria, J. Valette, F. Broust // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. – Vol. 104. – P. 448–460. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.05.027.
47. Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А. Комплексная химическая переработка древесины. – СПб: ВШТЭ СПбГУПТД, 2016. – 74 с.
48. Thermogravimetric analysis – Fourier transform infrared analysis of palm oil waste pyrolysis / H.P. Yang, R. Yan, T. Chin, D.T. Liang, H.P. Chen, C.G. Zheng // *Energy & fuels*. – 2004. – Vol. 18. – № 6. – P. 1814–1821. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.07.005.
49. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. – СПб: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
50. Шевченко А.Л., Зайченко В.М., Сычев Г.А. Получение биоугля с использованием экзотермической реакции // *Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность* – 2019: Сборник статей по материалам научно-практической конференции с международным участием. – Севастополь: СевГУ, 2019. – С. 1779–1783.
51. Mechanism of xylan pyrolysis by Py-GC/MS / S.R. Wang, T. Liang, B. Ru, X.J. Guo // *Chemical research in Chinese universities*. – 2013. – Vol. 29. – P. 782–787. DOI: 10.1007/s40242-013-2447-6.
52. Химия древесины / под ред. Б.Л. Браунинга. – М.: Лесная промышленность, 1967. – 415 с.
53. Practical estimation of reaction heat during the pyrolysis of cedar wood / S. Hosokai, K. Matsuoka, K. Kuramoto, Y. Suzuki // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – Vol. 154. – P. 156–162. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.08.027.
54. Demirbaş A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass // *Energy conversion and management*. – 2000. – Vol. 41. – № 6. – P. 633–646. DOI: 10.1016/S0196-8904(99)00130-2.
55. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis / X.J. Guo, S.R. Wang, K.G. Wang, L.I.U. Qian, Z.Y. Luo // *Journal of fuel chemistry and technology*. – 2010. – Vol. 38. – № 1. – P. 42–46. DOI: 10.1016/S1872-5813(10)60019-9.
56. Influence of secondary reactions on the heat of pyrolysis of biomass / C. Gomez, E. Velo, F. Barontini, V. Cozzani // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2009. – Vol. 48. – № 23. – P. 10222–10233. DOI: 10.1021/ie9007985.
57. Астафьев А.В. Обоснование условий реализации автотермического пиролиза органической биомассы применительно к теплотехнологическому оборудованию: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2021. – 179 с.
58. Comparative analysis of conventional and microwave pyrolysis of raw materials with different degree of metamorphism / K. Ibraeva, A. Astafiev, I. Dimitryuk, R. Tabakaev, I. Kalinich, I. Shanenkov // *Energy conversion and management*. – 2024. – Vol. 301. – P. 118067. DOI: 10.1016/j.enconman.2024.118067.

59. ЗАКОН Ф. Федеральный закон от 24.06.1998 N 89-ФЗ (ред. от 28.07.2012) «Об отходах производства и потребления» (с изм. и доп., вступающими в силу с 23.09.2012). URL: <https://docs.cntd.ru/document/901711591> (дата обращения 15.02.2024).
60. Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 № 242 (ред. от 18.01.2024) «Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов». URL: <https://docs.cntd.ru/document/542600531> (дата обращения 15.02.2024).

Информация об авторах

Александр Владимирович Астафьев, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Тюменского государственного университета, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6. a.v.astafev@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0002-5490-4043>

Канипа Талгатовна Ибраева, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Тюменского государственного университета, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6. k.ibraeva@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0002-5274-8294>

Игорь Дмитриевич Димитрюк, инженер-исследователь лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Тюменского государственного университета, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6; аспирант научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. i.d.dimitryuk@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0002-4820-7874>

Екатерина Александровна Арбузова, лаборант-исследователь Центра изотопной биогеохимии (лаборатория), Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6. e.a.arbuzova@utmn.ru; <http://orcid.org/0009-0004-6077-7839>

Поступила в редакцию: 04.03.2024

Поступила после рецензирования: 26.04.2024

Принята к публикации: 16.05.2024

REFERENCES

1. *World energy balances and statistics (International Energy Agency)*. Available at: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser/?country=WORLD&fuel=CO2%20emissions&indicator=CO2BySector> (accessed 15 February 2024).
2. *Climate change 2014: synthesis report*. Eds. R.K. Pachauri, L.A. Meyer. Geneva, 2014. 151 p. Available at: <https://epic.awi.de/id/eprint/37530/> (accessed 15 February 2024).
3. Grachev V.A., Plyamina O.V. Environmental characteristics of different methods of generating electricity. *Atomic Energy*, 2017, vol. 123, no. 3, pp. 160–164. (In Russ.)
4. Mitrova T. Energy transition and risks for Russia. *Oil and gas pipeline*, 2021, no. 6, pp. 28–34. (In Russ.)
5. Eremin V.V. The fourth energy transition – barriers and ways to overcome. *Economy. Taxes. Right*, 2023, vol. 16, no. 3, pp. 35–45. (In Russ.) DOI: 10.26794/1999-849X-2023-16-3-35-45.
6. Zaichenko V.M., Sychev G.A., Shevchenko A.L. Thermal effects during torrefaction of plant biomass. Experiment and mathematical modeling. *Thermal power engineering*, 2023, no. 5, pp. 31–39. (In Russ.) DOI: 10.56304/S0040363623050089.
7. Zhiznin S.Z., Timokhov V.M. The impact of energy on sustainable development. *World economy and international relations*, 2017, vol. 61, no. 11, pp. 34–42. (In Russ.) DOI: 10.20542/0131-2227-2017-61-11-34-42.
8. *Bioenergy in the Russian Federation. The roadmap for 2019–2030*. Moscow, TP Bioenergetics in accordance with the Strategic Research Program, 2019. 29 p. (In Russ.)
9. Stand L.M., Ochoa G.V., Forero J.D. Energy and exergy assessment of a combined supercritical Brayton cycle-orc hybrid system using solar radiation and coconut shell biomass as energy source. *Renewable Energy*, 2021, vol. 175, pp. 119–142. DOI: 10.1016/j.renene.2021.04.118.
10. Ugwu E.I., Agunwamba J.C. A review on the applicability of activated carbon derived from plant biomass in adsorption of chromium, copper, and zinc from industrial wastewater. *Environmental monitoring and assessment*, 2020, vol. 192, no. 4, pp. 240. DOI: 10.1007/s10661-020-8162-0.
11. Zabrodina S.V., Goncharov D.A., Efremov A.A. Scientific approaches to the complex processing of non-wood products of Siberian pine (cedar). *Bulletin of the Krasnoyarsk State Agrarian University*, 2006, no. 10, pp. 318–327. (In Russ.)
12. Tsapalova I.E., Gubina M.D., Poznyakovskiy V.M. *Examination of wild fruits, berries and herbaceous plants*. Novosibirsk, Novosibirsk University Publ. House, 2000. 178 p. (In Russ.)
13. *How long it takes for 60+ common items to decompose?* Available at: <https://www.conserve-energy-future.com/how-long-does-it-take-to-decompose.php> (accessed 15 February 2024).
14. Syrcina N.V., Pilip L.V., Ashikhmina T.Ya. Chemical degradation of land under the influence of livestock waste. *Theoretical and applied ecology*, 2022, no. 3, pp. 219–225. (In Russ.) DOI: 10.25750/1995-4301-2022-3-219-225.
15. Järvan M., Vettik R., Tamm K. The importance and profitability of farmyard manure application to an organically managed crop rotation. *Zemdirbyste-Agriculture*, 2017, vol. 104, no. 4, pp. 321–328. DOI: 10.13080/z-a.2017.104.041.

16. Kumar R.R., Park B.J., Cho J.Y. Application and environmental risks of livestock manure. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 2013, vol. 56, pp. 497–503. DOI: 10.1007/s13765-013-3184-8.
17. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 2010, vol. 89, pp. 913–933. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.
18. Carvalho L., Wopienka E., Pointner C., Lundgren J., Verma V.K., Haslinger W., Schmidl C. Performance of a pellet boiler fired with agricultural fuels. *Applied energy*, 2013, vol. 104, pp. 286–296. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.10.058.
19. Chernetsky M.Yu., Dekterev A.A., Burdukov A.P. Computational study of flare combustion of finely dispersed lignocellulosic raw materials. *Journal of the Siberian Federal University. Series: Equipment and technology*, 2013, vol. 6, no. 6, pp. 625–636. (In Russ.)
20. Uddin M.N., Techato K., Taweekun J., Rahman M.M., Rasul M.G., Mahlia T.M.I., Ashrafur S.M. An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies. *Energies*, 2018, vol. 11, no. 11, pp. 1–24. DOI: 10.3390/en11113115.
21. Garcia-Nunez J.A., Pelaez-Samaniego M.R., Garcia-Perez M.E., Fonts I., Abrego J., Westerhof R.J.M., Garcia-Perez M. Historical developments of pyrolysis reactors: a review. *Energy & fuels*, 2017, vol. 31, no. 6, pp. 5751–5775. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00641.
22. Fahmy T.Y., Fahmy Y., Mobarak F., El-Sakhawy M., Abou-Zeid R.E. Biomass pyrolysis: past, present, and future. *Environment, Development and Sustainability*, 2020, vol. 22, pp. 17–32. DOI: 10.1007/s10668-018-0200-5.
23. Islamova S.I. Methods of thermal processing and disposal of wood waste. *Proceedings of Academenergo*, 2015, no. 2, pp. 88–97. (In Russ.)
24. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels*, 2006, vol. 20, no. 3, pp. 848–889. DOI: 10.1021/ef0502397
25. Kan T., Strezov V., Evans T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 57, pp. 1126–1140. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.185.
26. Di Blasi C., Galgano A., Branca C. Exothermic events of nut shell and fruit stone pyrolysis. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, vol. 7, no. 9, pp. 9035–9049. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b01474.
27. Branca C., Galgano A., Di Blasi C. Multi-scale analysis of the exothermic behavior of agricultural biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, vol. 173, pp. 1–11. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.106040.
28. Roberts A.F. The heat of reaction during pyrolysis of wood. *Combustion and Flame*, 1971, vol. 17, pp. 79–86. DOI: 10.1016/S0010-2180(71)80141-4.
29. Vyrodov V.A., Kislytsyn A.N., Glukhareva M.I. *Technology of wood chemical production*. Moscow, Lesnaya promyshlennost Publ., 1987. 352 p. (In Russ.)
30. Levin E.D. *Theoretical foundations of charcoal production*. Moscow, Lesnaya promyshlennost Publ., 1980. 151 p. (In Russ.)
31. Chudinov S.V., Trofimov A.N., Uzlov A.G. *Forest chemist's handbook*. 2nd ed., revised and added. Moscow, Lesnaya promyshlennost Publ., 1987. 271 p. (In Russ.)
32. Di Blasi C., Galgano A., Branca C., Clemente M. Analysis of the Interactions between Moisture Evaporation and Exothermic Pyrolysis of Hazelnut Shells. *Energy & Fuels*, 2016, vol. 30, no. 10, pp. 7878–7886. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00856.
33. Chen Q., Yang R., Zhao B., Li Y., Wang S., Wu H., Zhuo Y., Chen C. Investigation of heat of biomass pyrolysis and secondary reactions by simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry. *Fuel*, 2014, vol. 134, pp. 467–476. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.05.092.
34. Ibraeva K., Tabakaev R., Yazykov N., Rudmin M., Dubinin Y., Zavorin A. Flour-milling waste as a potential energy source. The study of the mineral part. *Fuel*, 2021, vol. 285. DOI: 10.1016/J.FUEL.2020.119240
35. Abryutin A.A. *Thermal calculation of boilers (standard method)*. 3rd ed., revised and added. St. Petersburg, SPA RDPE Publ., 1998. 258 p. (In Russ.)
36. Su G., Ong H.C., Zulkifli N.W.M., Ibrahim S., Chen W.H., Chong C.T., Ok Y.S. Valorization of animal manure via pyrolysis for bioenergy: a review. *Journal of Cleaner Production*, 2022, vol. 343, pp. 130965. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2022.130965.
37. De Wild P., Reith H., Heeres E. Biomass pyrolysis for chemicals. *Biofuels*, 2011, vol. 2, pp. 185–208. DOI: 10.4155/bfs.10.88.
38. Tabakaev R., Kalinich I., Mostovshchikov A., Dimitryuk I., Asilbekov A., Ibraeva K., Preis S. Microwave pyrolysis of cattle manure: initiation mechanism and product characteristics. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, no. 1–12, pp. 1–12. DOI: 10.1007/s13399-023-04686-9.
39. Lishtvan I.I., Dudarchik V.M., Kraiko V.M., Anufrieva E.V., Smolyachkova E.A. Energy technological use of biomass. *News of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Sciences Series*, 2017, no. 4, pp. 91–101. (In Russ.)
40. Quan C., Gao N., Song Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, vol. 121, pp. 84–92. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.07.005.

41. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D. H., Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 2007, vol. 86, pp. 1781–1788. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
42. Dhyani V., Bhaskar T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable energy*, 2018, vol. 129, pp. 695–716. DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.035
43. Xu Y., Chen B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresource technology*, 2013, vol. 146, pp. 485–493. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.07.086
44. Tu D., Dong H., Shang B. Pyrolysis behavior of selected manures using TG-FTIR techniques. *Livestock Environment VIII. Iguassu Falls, Brazil, 31 August – 4 September 2008. USA, American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 2009. pp. 30. DOI: 10.13031/2013.25501.
45. Wang S., Dai G., Yang H., Luo Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, vol. 62, pp. 33–86. DOI: 10.1016/j.pecs.2017.05.004.
46. Melzer M., Blin J., Bensakhria A., Valette J., Broust F. Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 104, pp. 448–460. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.05.027.
47. Terentyeva E.P., Udovenko N.K., Pavlova E.A. *Complex chemical processing of wood*. St Petersburg, HSTE SPbSUITD Publ., 2016. 74 p. (In Russ.).
48. Yang H.P., Yan R., Chin T., Liang D.T., Chen H.P., Zheng C.G. Thermogravimetric analysis– Fourier transform infrared analysis of palm oil waste pyrolysis. *Energy & fuels*, 2004, vol. 18, no. 6, pp. 1814–1821. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.07.005
49. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. *Chemistry of wood and synthetic polymers*. St Petersburg, SPbSFTU Publ., 1999. 628 p. (In Russ.).
50. Shevchenko A.L., Zaichenko V.M., Sychev G.A. Biochar production using an exothermic reaction. *Collection of articles based on the materials of the scientific and practical conference with international participation. Environmental, industrial and energy safety-2019*. Sevastopol, SevSU Publ., 2019. pp. 1779–1783. (In Russ.).
51. Wang S.R., Liang T., Ru B., Guo X.J. Mechanism of xylan pyrolysis by Py-GC/MS. *Chemical research in Chinese universities*, 2013, vol. 29, pp. 782–787. DOI: 10.1007/s40242-013-2447-6.
52. *Chemistry of wood*. Ed. by B.L. Browning. Moscow, Lesnaya promyshlennost Publ., 1967. 415 p. (In Russ.).
53. Hosokai S., Matsuoka K., Kuramoto K., Suzuki Y. Practical estimation of reaction heat during the pyrolysis of cedar wood. *Fuel Processing Technology*, 2016, vol. 154, pp. 156–162. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.08.027.
54. Demirbaş A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy conversion and management*, 2000, vol. 41, no. 6, pp. 633–646. DOI: 10.1016/S0196-8904(99)00130-2.
55. Guo X.J., Wang S.R., Wang K.G., Qian L.I.U., Luo Z.Y. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. *Journal of fuel chemistry and technology*, 2010, vol. 38, no. 1, pp. 42–46. DOI: 10.1016/S1872-5813(10)60019-9.
56. Gomez C., Velo E., Barontini F., Cozzani V. Influence of secondary reactions on the heat of pyrolysis of biomass. *Industrial & engineering chemistry research*, 2009, vol. 48, no. 23, pp. 10222–10233. DOI: 10.1021/ie9007985.
57. Astafiev A.V. *Justification of the conditions for the implementation of autothermal pyrolysis of organic biomass in relation to thermal technology equipment*. Cand. Dis. Tomsk, 2021. 179 p. (In Russ.).
58. Ibraeva K., Astafiev A., Dimitryuk I., Tabakaev R., Kalinich I., Shanenkov I. Comparative analysis of conventional and microwave pyrolysis of raw materials with different degree of metamorphism. *Energy conversion and management*, 2024, vol. 301, pp. 118067. DOI: 10.1016/j.enconman.2024.118067.
59. *Federal Law No. 89-FZ «On Production and Consumption Waste»; Federal Waste Classification Catalog*; 1998. (In Russ.). Available at: <https://docs.cntd.ru/document/901711591> (accessed 15 February 2024).
60. *Rosprirodnadzor Law No. 242 «On Approval of the Federal. Classification Catalog of Waste»* 2017. (In Russ.). Available at: <https://docs.cntd.ru/document/542600531> (accessed 15 February 2024).

Information about the authors

Alexander V. Astafiev, Cand. Sc., Researcher, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation. a.v.astafiev@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0002-5490-4043>

Kanipa T. Ibraeva, Cand. Sc., Researcher, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation. k.ibraeva@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0002-5274-8294>

Igor D. Dimitryuk, Research Engineer, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation; Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. i.d.dimitryuk@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0002-4820-7874>

Ekaterina A. Arbuzova, Research Laboratory Assistant, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation. e.a.arbuzova@utmn.ru; <http://orcid.org/0009-0004-6077-7839>

Received: 04.03.2024

Revised: 26.04.2024

Accepted: 16.05.2024

УДК 532.6

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4629

Шифр специальности ВАК: 2.4.6

Влияние концентрации угольной суспензии и температуры газовой среды на процессы соударения капель жидкостей

А.Г. Исламова✉, П.П. Ткаченко, С.А. Шуляев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉agi2@tpu.ru

Аннотация. Актуальность. Понимание механизмов взаимодействия капель жидкостей между собой важно для многих промышленно-технических приложений, связанных с решением ряда задач, например, шлакоудаление в высокотемпературной среде, получение компонентов нужной фракции в пищевой промышленности и др. **Цель.** Установление основных закономерностей взаимодействия капель суспензии в газовой среде при варьировании температуры. **Методы.** При помощи теневой высокоскоростной видеосъемки определялись основные закономерности процессов бинарного столкновения капель суспензий. Приведены результаты экспериментальных исследований характеристик соударений капель угольных суспензий в газовой среде при варьировании температуры среды от 90 до 120 °С. Параметры генерируемых капель: радиус 1,0–2,2 мм, скорость движения 0,5–2,0 м/с. **Результаты и выводы.** Выделены режимы соударения капель (коагуляция и разрушение), а также определены основные характеристики вторичных фрагментов. Построены карты режимов взаимодействия капель суспензий между собой при варьировании концентрации суспензии, температуры газовой среды и времени нахождения капли-мишени в газовой среде с повышенной температурой. Установлены условия коагуляции капель, а также их интенсивного вторичного измельчения с целью интенсификации их сушки, зажигания и горения в топках котлов. Определено, что повышение температуры газовой среды приводит к существенному изменению размеров и свойств капель, а также к возникновению колебательных явлений. Обосновано, что процесс соударения капель суспензий в газовой среде с повышенной температурой является сложным и многопараметрическим. Его характеристики зависят от совокупности факторов (поверхностного натяжения и вязкости жидкости, размера и формы капель, скорости их движения, плотности и вязкости газовой среды). Получены математические выражения для описания границ режимов исследованных процессов.

Ключевые слова: соударение, капля, режимы взаимодействия, вторичные фрагменты, разогретая газовая среда, суспензии

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-71-10040 (<https://rscf.ru/project/23-71-10040/>).

Для цитирования: Исламова А.Г., Ткаченко П.П., Шуляев С.А. Влияние концентрации угольной суспензии и температуры газовой среды на процессы соударения капель жидкостей // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 58–70. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4629

UDC 532.6

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4629

Effect of coal suspension concentration and gas-air medium temperature on liquid droplets collisions

A.G. Islamova✉, P.P. Tkachenko, S.A. Shulyaev

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉agi2@tpu.ru

Abstract. Relevance. Understanding the mechanisms of liquid droplets interaction with each other is important for many industrial and technical applications related to solving a range of problems like slag removal in a high-temperature environment, obtaining components of the desired fraction in the food industry, etc. **Aim.** Establishment of the main patterns of suspension droplets interaction in a gas-air environment with temperature variation. **Methods.** Using shadow high-speed video recording, the main patterns of the binary collision of suspensions droplets were determined. The paper introduces the results of experimental studies of the coal-water suspensions droplets collisions characteristics in a gas-air environment with a temperature of 90–120°C. Parameters of the generated droplets: radius 1.0–2.2 mm, velocity 0.5–2.0 m/s. **Results and conclusions.** The authors have determined the modes of suspensions droplets collision (coagulation and separation) and the main characteristics of secondary fragments and constructed the maps of the modes of suspensions droplets interaction with each other when varying the concentration of solid particles in the suspension, the temperature of the gas-air environment and the time the target drop spent in a gas-air environment with an elevated temperature. The conditions were established for the coagulation of droplets, as well as their intensive secondary grinding to intensify their drying, ignition and combustion in boiler furnaces. It was established that an increase in the temperature of the gas-air environment leads to a significant change in the size and properties of droplets, as well as to the occurrence of oscillatory phenomena in the system. It is substantiated that collision of droplets of suspensions in a gas-air environment with elevated temperature is complex and multi-parametric. Its characteristics depend on a combination of factors (surface tension and liquid viscosity, size and shape of droplets, speed of their movement, density and viscosity of gas-air environment). The authors obtained mathematical expressions to describe the boundaries of the modes of the studied processes and schemes for using the results obtained in order to increase the efficiency of the corresponding technological processes.

Keywords: collision, droplet, interaction modes, secondary fragments, heated air-gas environment, suspensions

Acknowledgements: The research was funded by the Russian Science Foundation (project 23-71-10040, <https://rscf.ru/en/project/21-71-03001/>).

For citation: Islamova A.G., Tkachenko P.P., Shulyaev S.A. Effect of coal suspension concentration and gas-air medium temperature on liquid droplets collisions. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 58–70. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4629

Введение

Распыление жидкостей применяется во многих технологических приложениях, в частности: при пламенно-аэрозольном синтезе [1], очистке газовых сред на основе гигроскопичности аэрозоля [2], локализации и подавлении возгораний [3, 4], подготовке и сжигании [5, 6] топлив, приготовлении многокомпонентных смесей и разделении компонентов [7, 8], в испарительных и теплообменных системах [9, 10], в процессе дымоосаждения [11, 12], в пищевой промышленности [13]. Во всех приложениях реализуются соударения капель жидкости и твердых частиц. Широкую известность получили исследования, посвященные столкновению капель чистых жидкостей в различных системах [14, 15]. Их применимость к суспензиям ограничена, поскольку последние обладают уникальными свойствами [16]. Суспензии представляют смеси твердых частиц, диспергированных в жидкости. Наличие последних оказывает влияние на вязкость жидкости, ее поверхностное натяжение, теплопроводность и т. д. Эти факторы оказывают значительное влияние на механизмы столкновения, а также на результаты таких взаимодействий [17, 18]. Понимание физики столкновений капель суспензий имеет решающее значение для целого ряда приложений – от распылительной сушки до предотвращения загрязнения воздуха [19, 20]. В связи с этим исследования столкновений капель суспензий являются актуальными.

В аэрозольных потоках капли суспензии имеют различные формы и размеры [21]. При соударении капли сливаются, образуя более крупные, или же отскакивают от поверхности [22]. Кроме того, капли могут прилипать к поверхности частиц и образовывать на них пленку или конгломераты [23]. Важным фактором является концентрация суспензии, которая влияет и на последствия соударения [22]. Еще одним важным аспектом столкновений капель суспензии с твердыми частицами является относительная скорость движения [24]. Высокая скорость движения капель приводит к увеличению интенсивности соударения. Однако этот параметр также может увеличивать вероятность отскока капли от поверхности частиц. Кроме того, скорость движения влияет на механизмы взаимодействия [24, 25]. Форма твердых частиц также оказывает влияние на процессы соударения с каплями [26]. Например, частицы с выступами на поверхности препятствуют коагуляции, в то время как частицы с более гладкой поверхностью лучше агрегируют. Частицы с полостями удерживают жидкость внутри себя, образуя структуры типа капсул. Поверхностные свойства капель и частиц существенно влияют на столкновения в суспензии. Например, гидрофобные или гидрофильные свойства поверхности изменяют вероятность адгезии или отталкивания между частицами и жидкостью [27]. Это приводит к изменению механизмов соударения и качественным изменениям результатов.

Одним из основных вопросов, который целесообразно изучить в рамках исследования столкновения капель суспензий, является определение оптимальных условий для достижения максимальной степени смешивания. Понимание физики столкновений капель суспензии имеет важное значение для промышленных и научных приложений, таких как распыление, формирование пленок и образование новых суспензий. Разработка технологий, позволяющих контролировать эти процессы, имеет значительный потенциал для повышения эффективности и экологической устойчивости промышленных процессов. Изучение закономерностей взаимодействия капель суспензий между собой в нагретой газовой среде позволит улучшить существующие технологические процессы и разработать новые технологии для сушки аэрозолей или их зажигания в топках котлов. Цель работы – установление основных закономерностей взаимодействия капель жидкости в газовой среде при варьировании температуры последней.

Методика исследования

Схема экспериментального стенда представлена на рис. 1. Каркас стенда представляет алюминиевый конструкционный профиль (1) для крепления оборудования. Процесс соударения капель с твердыми углеродистыми частицами регистрировался высокоскоростной видеокамерой Photron mini UX100 (2) с разрешением 1280×1000 и объективом Nikon ED AF Micro Nikkor 100 мм. Съемка велась с частотой 5000 кадр/с и межкадровой задержкой 1/20000 с. Для дополнительной подсветки использовался диодный прожектор (3). Область регистрации (4) выбиралась и настраивалась таким образом, чтобы обеспечить слежение за параметрами исходных капель и сформировавшихся вторичных фрагментов.

Через сменные сопла (5) с различными внутренними диаметрами (0,21–1,12 мм) подавалась угольная суспензия с варьируемой концентрацией твердых частиц ($C_p=10\text{--}60\%$). Напор жидкости генерировался с помощью шприца (6) объемом 50 мл, установленного в канале шприцевого насоса (7) и с поддержанием постоянного расхода жидкости 60–100 мл/ч. Основные параметры генерируемых капель: радиус (R_d) 1,0–2,2 мм, скорость движения (U_d) 0,5–2,0 м/с. Диапазон изменения размеров капель выбирался таким образом, чтобы капля претерпевала наименьшую деформацию и характеризовалась стабильной формой при движении в газовой среде. Выбор диапазона изменения скорости движения основан на том, чтобы обеспечить реализацию различных режимов столкновения. Во время проведения экспериментов капля суспензии (8) располагалась на специальном держателе (9).

Для нагрева газовой среды использовалась спиртовая горелка (10). Регистрация температуры в области столкновения осуществлялась с помощью хромель-алюмелевой термопары. Температура среды варьировалась в диапазоне от 90 до 120 °С. Выбор такого диапазона связан с практическими приложениями. В пищевой промышленности и фармацевтике важным параметром является сохранение свойств продуктов после высыхания капель суспензий. Для большинства процессов оптимальна температура воздействия от 50 до 90 °С [28].

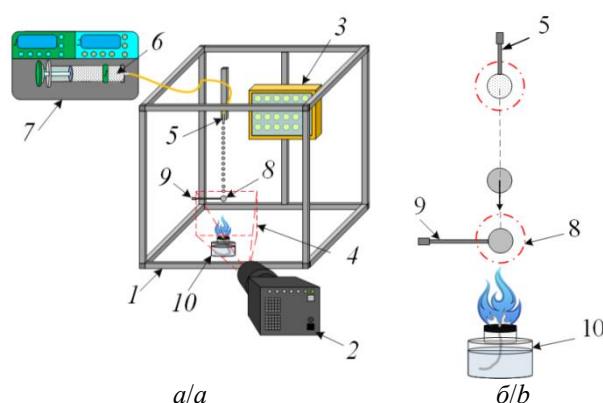


Рис. 1. Экспериментальный стенд (а) и схема проведения эксперимента (б): 1 – каркас стенда; 2 – высокоскоростная видеокамера; 3 – прожектор; 4 – область регистрации; 5 – сменные сопла различного диаметра; 6 – шприц с жидкостью; 7 – шприцевой насос; 8 – закрепленная капля суспензии; 9 – держатель капли; 10 – спиртовая горелка

Fig. 1. Experimental stand (a) and experimental scheme (b): 1 – stand frame; 2 – high-speed video camera; 3 – spotlight; 4 – registration area; 5 – replaceable nozzles of various diameters; 6 – syringe with liquid; 7 – syringe pump; 8 – fixed drop of suspension; 9 – drop holder; 10 – alcohol burner

Для формирования капли-мишени использовалась угольная суспензия с различной концентрацией твердых частиц (10–60 %). Уголь марки «К» фракцией 200 мкм применялся в качестве твердых частиц. Процесс смешения такой суспензии происходил при помощи магнитной мешалки при 950 об/мин в течение 10 минут, после чего состав применялся в экспериментальных исследованиях. В таких условиях в течение эксперимента частицы угля не успевали оседать и находились во взвешенном равновесном состоянии. Поверхностное натяжение жидкости определено методом висющей капли с помощью прибора по измерению краевого угла DSA 25S. Плотность суспензии измерена ареометром. С целью определения вязкости использовался вискозиметр Brookfield DV3TLV.

При концентрации суспензии 60 % жидкость являлась неньютоновской, поэтому вязкость для нее не измерялась. Физические свойства исследуемых суспензий приведены в таблице.

Таблица. Физические свойства суспензий
Table. Physical properties of suspensions

Концентрация, мас. % Concentration, wt %	Плотность, кг/м ³ Density, kg/m ³	Вязкость, Па·с Viscosity, Pa·s	Поверхностное натяжение, Н/м Surface tension, N/m
10	1046	0,0017	0,109
40	1095	0,0028	0,311
60	1290	–	0,488

Рассчитывались значения безразмерного линейного параметра взаимодействия B ($B=b/(R_{d1}+R_{d2})$) и числа Вебера ($We=2\cdot\rho\cdot R_d\cdot U_d^2/\zeta$). Последнее вычислялось с учетом результирующей скорости движения капель. Значения We варьировались в диапазоне от 0 до 60. Далее строились режимные карты в системе координат $B(We)$ по аналогии с [13]. Затем определялись пограничные точки, характеризующие каждый режим взаимодействия капель для построения границы раздела режимов. Изучались характеристики вторичных фрагментов, формирующихся при дроблении исходной капли. Для этого регистрировались радиусы (r_d) всех вторичных фрагментов и их количество N в области видеорегистрации.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 2–4 приведены видеокadres соударения движущейся капли-снаряда с каплей-мишенью, закрепленной на держателе и находящейся в газовой среде с температурой 90 °С.

При малом времени нахождения ($\tau=5$ с) капли-мишени в газовой среде с температурой 90 °С (рис. 2) жидкая составляющая суспензии не успевает полностью испариться. Поэтому при соударении капли-снаряда с каплей-мишенью происходит неполное разрушение последней и унос ее определенного объема вместе с вторичными фрагментами капли-снаряда. Установлено, что взаимодействие между жидкостями в соударяющихся каплях сильнее, чем взаимодействие между жидкостью и твердыми частицами. Таким образом, под действием сил вязкости происходило активное смешение суспензий в момент времени от 0 до 4 мс. После этого под действием сил инерции снаряда происходило растяжение результирующей капли. Формирующиеся в виде ламели фрагменты результирующей капли растягивались до достижения критической толщины перешейка между основным объемом жидкости, находящимся на держателе, и падающими ламелями. После достижения критической толщины перешеек разрушался. Формировались несколько вторичных фрагментов.

Высокоскоростная видеорегистрация показала, что увеличение времени нахождения капли суспензии в газовой среде с повышенной температурой приводит к постепенному испарению жидкости с ее поверхности. При последовательном столкновении двух капель суспензии (снарядов) с подсушенной каплей суспензии (мишенью) (рис. 3, а) растекание жидкости капли-снаряда № 1 существенно отличается от случая столкновения капли-снаряда с каплей-мишенью, находящейся в нагретой до 90 °С газовой среде при $\tau=5$ с (рис. 2). Суспензия капли-снаряда № 1 полностью обволакивает каплю-мишень и стекает с нее, формируя монолитный массив суспензии.

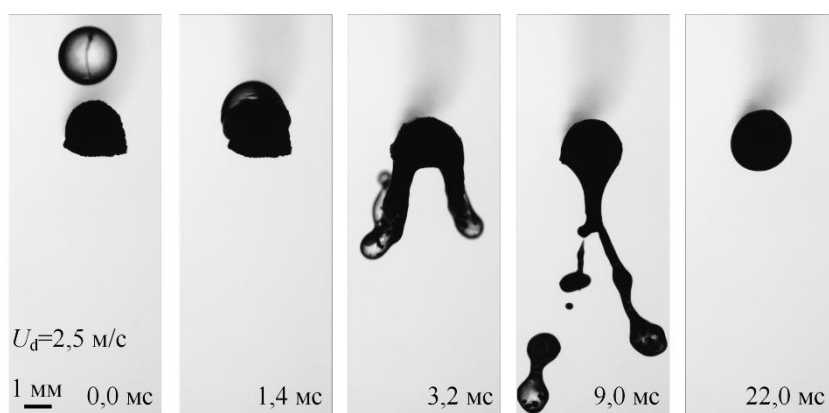


Рис. 2. Видеокadres соударения капли суспензии $C_{p1}=10$ мас. %, $R_{d1}=1,25$ мм с закрепленной на держателе каплей суспензии $C_{p2}=60$ мас. %, $R_{d2}=1,1$ мм, находящейся в газовой среде с температурой 90 °С в течение $\tau=5$ с
Fig. 2. Video frames of the impact of a droplet of suspension ($C_{p1}=10$ wt %, $R_{d1}=1,25$ mm) with a droplet of suspension ($C_{p2}=60$ wt %, $R_{d2}=1,1$ mm) fixed to the holder located in a gas-air environment with a temperature of 90 °C for $\tau=5$ s

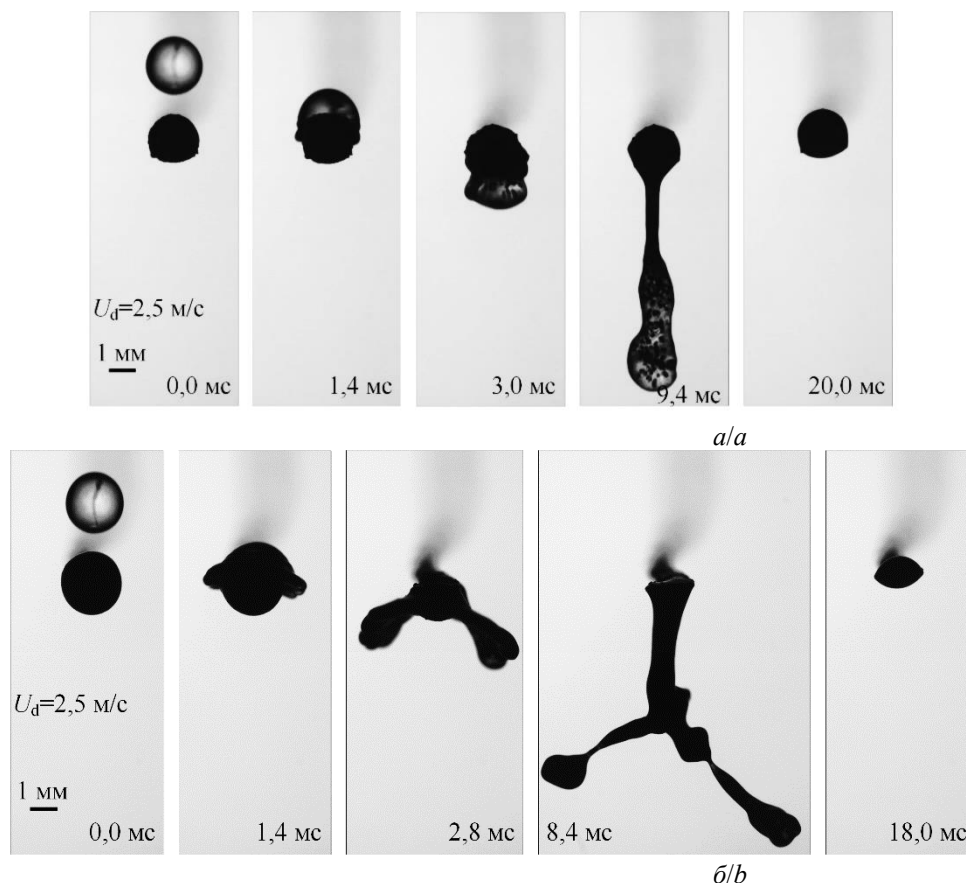


Рис. 3. Видеокадры соударения капли-снаряда $C_{p1}=10$ мас. %, $R_{d1}=1,25$ мм с закрепленной на держателе каплей-мишенью $C_{p2}=60$ мас. %, $R_{d2}=1,25$ мм, находящейся в газовой среде с температурой 90°C в течение времени $\tau=10$ с: а) капля-снаряд № 1; б) капля-снаряд № 2

Fig. 3. Video frames of the impact of a droplet-projectile $C_{p1}=10$ wt %, $R_{d1}=1,25$ mm with a target droplet $C_{p2}=60$ wt %, $R_{d2}=1,25$ mm fixed to the holder located in a gas-air environment with a temperature of 90°C for $\tau=10$ s: a) projectile droplet no. 1; b) projectile droplet no. 2

При этом на рис. 3, а видно, что капля-снаряд № 1 уносит с собой часть твердых частиц с поверхности капли-мишени. При сравнении геометрических размеров капли-мишени перед соударением с каплей-снарядом № 1 и оставшейся на держателе жидкости, видно, что капля-снаряд № 1 оставляет часть суспензии на поверхности капли-мишени. Это подтверждается изменением взаимодействия капли-снаряда № 2 и капли-мишени.

Процесс соударения капли-снаряда № 2 с каплей-мишенью значительно отличается от соударения капли-снаряда № 1 с каплей-мишенью. На начальном этапе взаимодействия процессы подобны, однако через 2,6–2,8 мс после начала взаимодействия около 50 % объема капли-мишени уносится формирующимися вторичными фрагментами капли-снаряда № 2. В дальнейшем формирующиеся вторичные фрагменты под действием сил вязкости и поверхностного натяжения растягивают каплю-мишень. Это приводит к ее практически полному отрыву от держателя. Происходит формирование нескольких (от 3 до 8) вторичных фрагментов

радиусами 0,3–0,9 мм. Таким образом, после двух последовательных соударений одинаковых по размеру снарядов суспензии с мишенью идентичного размера ($R_{d1}=1,25$ мм и $R_{d2}=1,25$ мм) на держателе остается объем жидкости, равный 5–7 % от начального объема капли-мишени.

На рис. 4 приведены видеокадры взаимодействия капли-мишени, находящейся в газовой среде с температурой 90°C , в течение 20 секунд с тремя последовательно падающими на нее каплями-снарядами. Твердые частицы в суспензии капли-мишени находятся во взвешенном состоянии и подвержены воздействию различных эффектов, включая термические и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. За время, равное 20 секундам, с поверхности мишени, как это будет показано впоследствии, испаряется основной объем жидкости, оставляя только высушенный конгломерат твердых частиц. При столкновении с первой каплей-снарядом № 1 (рис. 4, а) происходит движение жидкости по поверхности мишени, что ведет к возникновению силы трения, которая уменьшает ско-

рость движения суспензии. Твердые частицы в суспензии при этом подвержены диффузии, термическому движению и конвекции. При падении капли-снаряда № 1 происходит также переход массы твердых частиц из внутренней части капли на ее поверхность, что способствует объединению частиц и формированию агломератов. Скорость растекания снаряда № 1 значительно замедляется из-за неоднородностей поверхности мишени. В результате снаряд № 1 обволакивает мишень, некоторый

объем жидкости стекает вниз. После отрыва от основной результирующей капли формируются 2–3 вторичных фрагмента. При этом, как видно из рис. 4, а, во вторичном фрагменте значительно меньше твердых частиц капли-мишени (до 15), чем при условиях взаимодействия, представленных на рис. 2, 3. Взаимодействия снаряда № 2 (рис. 4, б) и снаряда № 3 (рис. 4, в) с каплей-мишенью идентичны представленным, соответственно, на рис. 3, а, б.

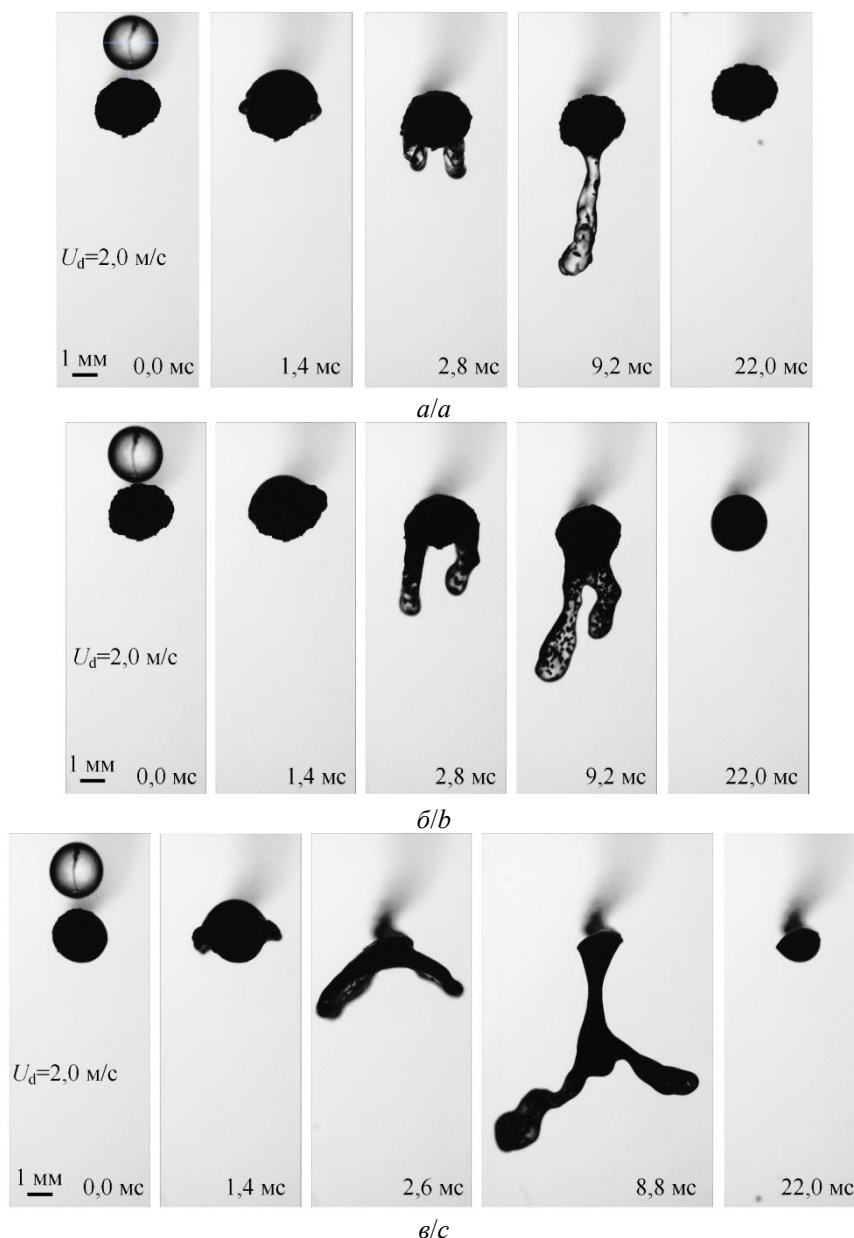


Рис. 4. Видеокдры соударения капли суспензии $c_{p1}=10$ мас. %, $R_{d1}=1,25$ мм с закрепленной на держателе каплей суспензии $c_{p2}=60$ мас. %, $R_{d2}=1,25$ мм, находящейся в газовой среде с температурой 90°C в течение времени $\tau=20$ с: а) соударение с первой каплей; б) соударение со второй каплей; в) соударение с третьей каплей

Fig. 4. Video frames of the impact of a suspension droplet $c_{p1}=10$ wt %, $R_{d1}=1,25$ mm with a suspension droplet $c_{p2}=60$ wt %, $R_{d2}=1,25$ mm fixed to the holder located in a gas-air environment with a temperature of 90°C for $\tau=20$ s: а) collision with the first droplet; б) collision with the second droplet; в) collision with the third droplet

Коагуляция происходит в результате пересечения эффективных объемов взаимодействия между частицами и прилипания частиц друг к другу с образованием внутриагломератных связей. При этом происходит образование связей между частицами. Увеличение времени нахождения капли-мишени в газовой среде с температурой 90 °С до 30 и более секунд не привело к изменению процесса взаимодействия между каплями-мишенью и каплями-снарядами. После соударения с каплей-снарядом № 3 во всех случаях происходило полное разрушение капли-мишени, как это показано на рис. 4, в.

Результаты проведенных экспериментов обобщены в виде карт режимов соударений капель суспензий на рис. 5 при различных параметрах проведения экспериментов.

Установлены границы режимов взаимодействия капель на данных картах. При этом критические значения числа Вебера определяют переход от одного режима к другому, т. е. границу раздела между ними. Показано, что для реализации режима дробления при увеличении температуры газовой среды

среды от 90 до 120 °С требуются повышенные значения чисел Вебера (рис. 5, а). Критические числа Вебера при 120 °С оказались наибольшими, в частности, на 50–60 % выше, чем для реализации данного режима при температуре газовой среды 90 °С. То есть чем выше температура окружающей газовой среды, тем выше скорость испарения жидкости и тем выше шероховатость поверхности мишени. Увеличение шероховатости приводит к необходимости увеличения скоростей движения капли-снаряда в режиме дробления. Такой эффект объясняется увеличением неравномерности (неровности поверхности) с увеличением температуры газовой среды. Но в то же время при контакте капли-снаряда с множеством неровностей и отдельных разнонаправленных твердых частиц капли-мишени интенсифицируют разрушение капли-снаряда. Экспериментально установлено, что при увеличении температуры газовой среды и объема испарившейся жидкости капли-мишени происходило смещение границ режима дробления в сторону повышенных значений чисел Вебера.

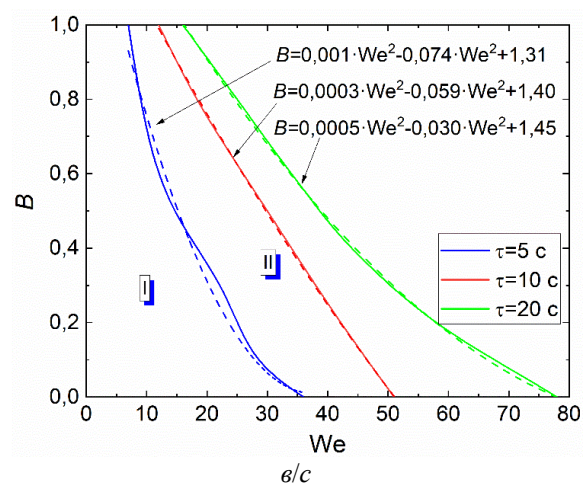
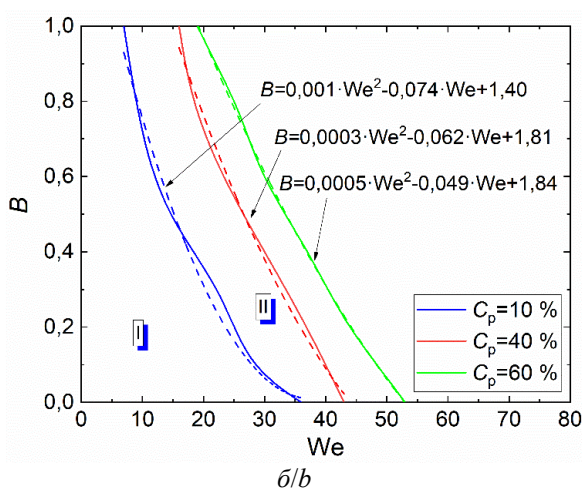
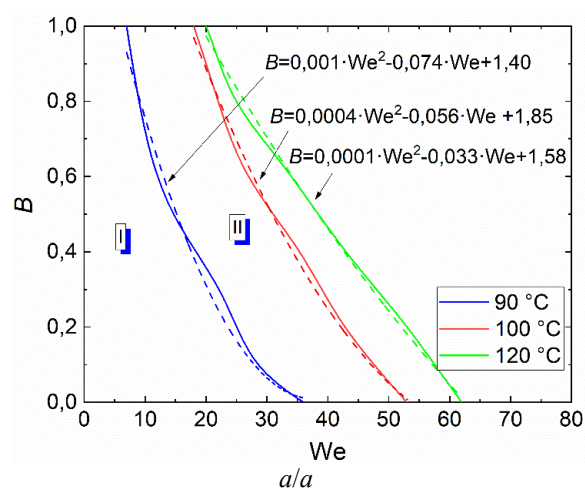


Рис. 5. Карты режимов соударений капель суспензий при варьировании условий проведения экспериментов, $R_{d1}=R_{d2}=1,25$ мм: а) варьирование температуры газовой среды от 90 до 120 °С, $C_{p1}=10$ мас. %, $C_{p2}=60$ мас. %, $\tau=5$ с; б) варьирование концентрации твердых частиц в суспензии, $T=90$ °С, $\tau=5$ с; в) варьирование времени нахождения капли-мишени в газовой среде с повышенной температурой перед соударением с каплей-снарядом № 1, $T=90$ °С, $C_{p1}=10$ мас. %, $C_{p2}=60$ мас. %. I – коагуляция; II – разрушение

Fig. 5. Maps of collision modes of droplets of suspensions when varying experimental conditions, $R_{d1}=R_{d2}=1,25$ mm: а) varying the temperature of the gas-air environment from 90 to 120 °C, $C_{p1}=10$ wt %, $C_{p2}=60$ wt %, $\tau=5$ s; б) varying the concentration of solid particles in the suspension, $T=90$ °C, $\tau=5$ s; в) varying the time of the target droplet being in a gas-air environment with an elevated temperature before colliding with the projectile droplet no. 1, $T=90$ °C, $C_{p1}=10$ wt %, $C_{p2}=60$ wt %. I – coagulation; II – separation

Реологические свойства суспензии, такие как вязкость, пластичность, текучесть и структура, играют важную роль в процессах дробления капель. Более вязкие суспензии могут создавать большее сопротивление для дробящего устройства, тормозя процесс дробления, в то время как пластичные суспензии могут формировать липкие оболочки вокруг капель, что делает их более устойчивыми к разрушению. Текучесть суспензии определяет ее способность к деформации, влияя на процесс дробления, а структура суспензии может также играть роль в создании дополнительного сопротивления или интерференции между каплями. Учет этих реологических свойств суспензии существенен для оптимизации процессов дробления капель и получения требуемого конечного продукта.

Изменение концентрации твердых частиц в суспензии от 10 до 60 мас. % влияет на характеристики соударения через различные механизмы, включая эффекты, связанные с силами вязкости и поверхностного натяжения, адгезией и коагуляцией частиц (рис. 5, б). При пониженных скоростях движения капель (до 1–1,5 м/с) влияние концентрации твердых частиц на процесс соударения ограничивается эффектами, связанными с их взаимодействием с жидкой средой. Однако при увеличении скорости движения капель усиливается действие сил, связанное с движением жидкой среды, включая силы турбулентности и инерции, что приводит к существенному изменению характеристик соударения капель. Следствием этого стало смещение границы режима дробления в сторону увеличения числа Вебера при росте концентрации твердых частиц в суспензии с 10 до 60 мас. %. Изменение критического числа Вебера при $C_p=40$ мас. % в сравнении с $C_p=10$ мас. % составило от 12 до 23 % в зависимости от значения безразмерного линейного параметра взаимодействия. При увеличении концентрации твердых частиц до $C_p=60$ мас. % граница режима дробления сместилась еще на 8–17 % в сторону увеличения We . При высоких концентрациях твердых частиц в суспензии возможно образование сложных по структуре и форме агломератов в каплях. Это приводит к уменьшению эффективной плотности и размеров свободных частиц и изменению их взаимодействия между собой. Следствием этого является усиление или ослабление сил поверхностного натяжения между каплями и изменение механизма соударения, включая эффекты, связанные с агломерацией частиц внутри капель.

Значительное влияние на соударение двух капель также оказывает время нахождения капли-мишени в газовой среде с температурой 90–120 °С (рис. 5, в). При попадании капли суспензии в газовую среду с температурой 90–120 °С на

поверхности капли начинают происходить процессы испарения, что приводит к изменению ее поверхности. Через 5 с после помещения капли в нагретую газозвушную среду на ее поверхности интенсифицируется процесс испарения, что приводит к увеличению концентрации угля в приповерхностных слоях. Через 10 с процесс испарения замедляется, а на поверхности капли формируется слой твердых частиц. Трансформация приповерхностного слоя несущественно изменяет ее форму. Также ускоряется термогравитационная конвекция внутри капли, что приводит к перемешиванию слоев суспензии. Следствием описанных процессов стало увеличение критических чисел Вебера для реализации дробления на 34–51 %. При нахождении в газозвушной среде с повышенной температурой в течение 20 и более секунд жидкость из капли размером $R_d=1,25$ мм полностью испаряется, что подтверждается видеорегистрацией процесса взаимодействия и последующей обработкой результатов экспериментов. Характеристики взаимодействия через 20, 25, 30 и 40 с воздействия газозвушной среды с температурой 90–120 °С идентичны. При значении $B=0$ граница начала режима дробления сместилась на 78–91 % относительно границы для $\tau=10$ с. Однако с увеличением B относительное смещение границы снижалось, и для диапазона $B=0,8–1,0$ составило 34–46 %. Данный эффект свидетельствует о преобладании сил инерции над силами трения при уменьшении эффективных объемов сталкивающихся капель.

При обработке результатов, представленных на рис. 5, получены аппроксимационные выражения для границ режимов агломерации и дробления при варьировании температуры газозвушной среды, концентрации твердых частиц в суспензии и времени нахождения капли в газозвушной среде с повышенной температурой. В общем виде выражения имеют вид:

$$B = i \cdot We^2 + j \cdot We + k. \quad (1)$$

Коэффициенты уравнения, зависящие от температуры газозвушной среды, описываются следующими зависимостями:

$$i = 1,88 \cdot e^{(-0,08T)}; \quad (2)$$

$$j = 0,11 \cdot \ln(T) - 0,56; \quad (3)$$

$$k = 0,02 \cdot T + 0,38. \quad (4)$$

При подстановке выражений (2)–(4) в (1) получаем итоговое уравнение границы перехода между режимами агломерации и дробления (рис. 5, а):

$$B = 1,88 \cdot e^{(-0,08T)} We^2 + (0,11 \cdot \ln(T) - 0,56) We + 0,02 \cdot T + 0,38.$$

Коэффициенты уравнения, зависящие от концентрации твердых частиц в суспензии, описываются следующими зависимостями:

$$i = 1,02 \cdot e^{(-0,08(1-C_p))} \cdot 10^{-4}; \quad (5)$$

$$j = -0,03 \cdot \ln(1 - C_p) - 0,08; \quad (6)$$

$$k = -0,92 \cdot (1 - C_p) + 2,27. \quad (7)$$

При подстановке выражений (5)–(7) в (1) получаем итоговое уравнение (рис. 5, а):

$$B = 1,02 \cdot e^{(-0,08(1-C_p))} \cdot 10^{-4} \cdot We^2 - 0,03 \cdot \ln(1 - C_p) + 0,08 We - 0,92(1 - C_p) + 2,27.$$

Коэффициенты уравнения, зависящие от времени нахождения капли в газовой среде с повышенной температурой, описываются следующими зависимостями:

$$i = 0,004 \cdot (\tau - t)^{(-0,87)}; \quad (8)$$

$$j = -0,032 \cdot \ln(\tau - t) - 0,127; \quad (9)$$

$$k = -0,009 \cdot (\tau - t) + 1,278, \quad (10)$$

где t – время движения капли-снаряда от момента отрыва от сопла до момента соударения с каплей-мишенью.

При подстановке выражений (8)–(10) в уравнение (1), описывающее переход между режимами агломерации и дробления при варьировании η , итоговое выражение примет следующий вид (рис. 5, в):

$$B = 0,004 \cdot (\tau - t)^{(-0,87)} \cdot We^2 - (0,032 \cdot \ln(\tau - t) + 0,127) \cdot We - 0,009 \cdot (\tau - t) + 1,278.$$

Из анализа полученных после обработки экспериментальных данных по количеству и размерам вторичных фрагментов следует вывод о том, что время нахождения капли-мишени в газовой среде с температурой 90–120 °С оказывает существенное влияние на формирование вторичных фрагментов. В частности, чем выше время τ (при аналогичных остальных условиях), тем меньшее количество вторичных фрагментов образуется в результате взаимодействия капли-снаряда с каплей-мишенью. Данный эффект продемонстрирован на рис. 6.

Пики распределения вторичных фрагментов смещаются в сторону больших размеров с увеличением времени нахождения капли в газовой среде с повышенной температурой. Если при $\tau=5$ с пик распределения находился в области 0,2 мм, то при $\tau=10$ с экстремум сместился к 0,25 мм, а при $\tau=20$ с – в область 0,3–0,35 мм. В первую очередь, это обусловлено торможением жидкости капли-снаряда вследствие образования большого количества пустот между твердыми частицами при постепенном высыхании капли суспензии. Установлено, что при увеличении

времени нахождения капли-мишени в газовой среде с температурой 90–120 °С при постоянных размерах и скоростях движения каплей изменяется количественный и качественный состав сформированных вторичных фрагментов. Такой эффект обусловлен тем, что суспензия капли-снаряда при контакте с поверхностью капли-мишени с большей шероховатостью сильнее замедляется на ней, инерция капли-снаряда расходуется на преодоление сил трения. В результате этого на преодоление сил вязкости остается меньше кинетической энергии и под действием сил поверхностного натяжения формируется меньшее количество, но более крупных вторичных фрагментов. Множество выступающих твердых фрагментов на поверхности капли-мишени с сопоставимыми размерами расстояниями между ними создают естественный тормозящий барьер. Жидкость и твердые частицы суспензии капли-снаряда задерживаются в пустотах между возвышенностями на поверхности капли-мишени. Увеличение времени нахождения капли-мишени в газовой среде с температурой 90–120 °С приводит к большему испарению жидкости с поверхности капли-мишени. Следствием этого становится формирование большего количества воздушных пустот между твердыми частицами, вакантными для заполнения суспензией капли-снаряда. Соответствующий эффект обусловлен тем, что при столкновении двух капель элементы шероховатости поверхности капли-мишени приводят к деформации поверхностных слоев капли-снаряда.

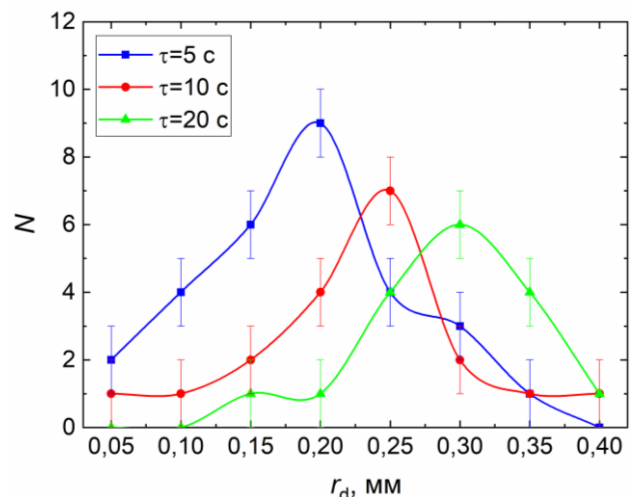


Рис. 6. Распределения по размерам вторичных фрагментов при соударениях капли-снаряда $R_{d1}=1,25$ мм, $C_{p1}=10$ мас. % и капли-мишени $R_{d2}=1,25$ мм, $C_{p2}=60$ мас. % при варьировании времени ее нахождения в газовой среде с температурой 90 °С

Fig. 6. Size distributions of secondary fragments during impacts of a projectile droplet $R_{d1}=1,25$ mm, $C_{p1}=10$ wt % and target droplet $R_{d2}=1,25$ mm, $C_{p2}=60$ wt % when varying the time of its presence in a gas-air environment with a temperature of 90 °C

Установлено, что при столкновении капель суспензии происходит их измельчение, которое протекает на нескольких уровнях. На первом уровне происходит слияние двух капель в одну более крупную каплю за счет совмещения их поверхностей. Это явление существует при условии, что капли достаточно близко находятся относительно друг друга и имеют одинаковые размеры. На втором уровне происходит измельчение капель на более мелкие вторичные фрагменты. Этот процесс связан с образованием при столкновении множества мелких капель вокруг центральной капли. При этом происходит разрушение поверхностей капель и образование более мелких фрагментов. На третьем уровне образуются мельчайшие капли при условии высокой интенсивности соударений. Это происходит при взаимодействии между каплями и газовым потоком, которые при столкновении вызывают испарение капель и образование мельчайших фрагментов.

Дробление капель суспензии представляет существенно неоднородный процесс. Его характеристики зависят от совокупности факторов, включая размеры капель, их форму, плотность и вязкость жидкости, а также скорость движения и температуру газовой среды. Кроме того, на дробление капель влияют и другие факторы, такие как наличие добавок и примесей в жидкости, а также взаимодействия между молекулами суспензии и газа.

Заключение

Проведенные эксперименты показали, что нагрев газовой среды до 90–120 °С при соударении капель суспензий приводит к значительному уменьшению размеров капель. Этот эффект обусловлен увеличением скорости движения молекул газа при повышении температуры, что приво-

дит к увеличению интенсивности столкновений молекул с каплями суспензии. Кроме того, при соударении капель суспензии в газовой среде с температурой 90–120 °С происходит образование мельчайших капель, что обусловлено реализацией микро-взрывных эффектов и интенсификацией парообразования на поверхности капель. Это явление носит колебательный характер и сопровождается высокочастотной вибрацией поверхности капель.

Значительное влияние на соударение двух капель также оказывает время нахождения капли-мишени в газовой среде с повышенной температурой. За счет испарения жидкости из капли-мишени через 10 с после начала нагрева в газовой среде с температурой 120 °С значения критических чисел Вебера увеличились на 34–51 %, через 20 с – на 78–91 %. При постепенном высыхании мишени экстремумы распределения вторичных фрагментов смещались в сторону больших величин. При $\tau=5$ с пик распределения находился в области 0,2 мм, при $\tau=10$ с экстремум сместился к $r_d \approx 0,25$ мм, а при $\tau=20$ с – в область 0,3–0,35 мм. В первую очередь это связано с торможением жидкости капли-снаряда за счет образования большего количества пустот между твердыми частицами при постепенном высыхании капли-мишени.

Процесс соударения капель суспензий в газовой среде с повышенной температурой является сложным и многопараметрическим процессом, который зависит от совокупности факторов: поверхностного натяжения, размеров и форм капель, скорости их движения и вязкости газовой среды. Полученные результаты важны для глубокого понимания процессов, происходящих в суспензиях, а также для разработки новых методов контроля их свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu S., Mohammadi M.M., Swihart M.T. Fundamentals and recent applications of catalyst synthesis using flame aerosol technology // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 405. – 126958. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126958.
2. A review of experimental techniques for aerosol hygroscopicity studies / M. Tang, C.K. Chan, Y.J. Li, H. Su, Q. Ma, Z. Wu, G. Zhang, Z. Wang, M. Ge, M. Hu, H. He, X. Wang // *Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 19. – P. 12631–12686. DOI: 10.5194/acp-19-12631-2019.
3. Rates of high-temperature evaporation of promising fire-extinguishing liquid droplets / G. V. Kuznetsov, S.S. Kralinova, I.S. Voytkov, A.G. Islamova // *Applied Sciences*. – 2019. – Vol. 9. – 5190. DOI: 10.3390/app9235190.
4. Mechanisms of heat and mass transfer in the localization of ground forest fires with the use of barrier strips / G.V. Kuznetsov, D.V. Antonov, I.S. Voitkov, A.G. Islamova, S.S. Kropotova, N.E. Shlegel' // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2021. – Vol. 94. – P. 775–789. DOI: 10.1007/s10891-021-02355-0.
5. Numerical simulation of a circulating fluidized bed combustor and evaluation of empirical models for estimating solids volume fraction / C. Yang, J. Jeong, Y. Kim, B. Bang, U. Lee // *Powder Technology*. – 2021. – Vol. 393. – P. 786–795. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.08.001.
6. Numerical investigation of the aerodynamic breakup of diesel and heavy fuel oil droplets / D. Stefanitsis, I. Malgarinos, G. Strotos, N. Nikolopoulos, E. Kakaras, M. Gavaises // *International Journal of Heat and Fluid Flow*. – 2017. – Vol. 68. – P. 203–215. DOI: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2017.10.012.
7. Wang P., Zhang K., Liu R. Influence of air supply pressure on atomization characteristics and dust-suppression efficiency of internal-mixing air-assisted atomizing nozzle // *Powder Technology*. – 2019. – Vol. 355. – P. 393–407. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.07.040.

8. Investigation of transfer processes in swirling flows in application to vortex furnaces for coal fuel / S.V. Alekseenko, I.S. Anufriev, A.A. Dekterev, E.Y. Shadrin, V.A. Kuznetsov, O.V. Sharypov, E.E. Boyko, I.V. Naumov, I.K. Kabardin // *International Journal of Thermal Sciences*. – 2021. – Vol. 161. – 106715. DOI: 10.1016/J.IJTHEMALSCI.2020.106715.
9. Determination of heat transfer coefficients in direct contact latent heat storage systems / S. Kunkel, T. Teumer, P. Dörnhofer, K. Schlachter, Y. Welleslasie, M. Kühr, M. Rädle, J.U. Repke // *Applied Thermal Engineering*. – 2018. – Vol. 145. – P. 71–79. DOI: 10.1016/J.APPLTHERMALENG.2018.09.015.
10. Improving the removal of fine particulate matter based on heterogeneous condensation in desulfurized flue gas / R. Zhang, H. Wu, X. Si, L. Zhao, L. Yang // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – Vol. 174. – P. 9–16. DOI: 10.1016/J.FUPROC.2018.01.015.
11. Fathinia F., Khiadani M., Al-Abdeli Y.M. Experimental and mathematical investigations of spray angle and droplet sizes of a flash evaporation desalination system // *Powder Technology*. – 2019. – Vol. 355. – P. 542–551. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.07.081.
12. Investigation of soot nanoparticles during combustion of liquid hydrocarbons with injection of a superheated steam jet into the reaction zone / I.S. Anufriev, A.M. Baklanov, O.V. Borovkova, M.S. Vigriyanov, V.V. Leshchovich, O.V. Sharypov // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2017. – Vol. 53. – P. 140–148. DOI: 10.1134/S0010508217020034.
13. An experimental study of droplet-particle collisions / S.K. Pawar, F. Henrikson, G. Finotello, J.T. Padding, N.G. Deen, A. Jongsma, F. Innings, J.A.M.H. Kuipers // *Powder Technology*. – 2016. – Vol. 300. – P. 157–163. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.06.005.
14. Experimental characterization of the effect of liquid viscosity on collisions between a multi-component droplet and a heated particle / L. Shao, D. Liu, J. Ma, X. Chen // *Chemical Engineering Science*. – 2022. – Vol. 261. – 117968. DOI: 10.1016/J.CES.2022.117968.
15. Spray drying of colloidal suspensions: coupling of particle drying and transport models with experimental validations / J.-M. Schweitzer, M. Servel, F. Salvatori, A. Dandeu, M. Minière, J.-F. Joly, Q. Gaubert, S. Barbosa, F.R.A. Onofri // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2021. – Vol. 170. – P. 224–238. DOI: 10.1016/j.cherd.2021.04.004.
16. Rheological study of highly concentrated aqueous graphene oxide suspensions: the effects of concentration, particle lateral dimensions and number of layers per particle / I. Malnarič, B. Alič, M. Krajnc, A. Vesel, U. Šebenik // *Colloids Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2023. – Vol. 675. – 132012. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.132012.
17. Effect of Reynolds number on impact force and collision process of a low-velocity droplet colliding with a wall carrying an equal-mass deposited droplet / Q. Lv, J. Li, P. Guo, B. Zhang, P. Tang // *International Journal of Multiphase Flow*. – 2023. – Vol. 163. – 104432. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2023.104432.
18. Hydrodynamic characterization of continuous flow of Pickering droplets with solid nanoparticles in microchannel reactors / W. Sun, X. Zhang, C. Yao, Q. Wang, N. Jin, H. Lv, Y. Zhao // *Chemical Engineering Science*. – 2021. – Vol. 245. – 116838. DOI: 10.1016/j.ces.2021.116838.
19. Effects of thermal boundary conditions on the performance of spray dryers / S. Moradi Maryamnegari, A. Ashrafizadeh, E. Baake, M. Guglielmi // *Journal of Food Engineering*. – 2023. – Vol. 338. – 111250. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2022.111250.
20. Dynamic dispersion and high-rise release of coal dust in the working surface of a large-scale mine and application of a new wet dust reduction technology / W. Nie, B. Yang, T. Du, H. Peng, X. Zhang, Y. Zhang // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – Vol. 351. – 131356. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131356.
21. A three-phase solid-liquid-gas slug flow mechanistic model coupling hydrate dispersion formation with heat and mass transfer / C.L. Bassani, F.A.A. Barbuto, A.K. Sum, R.E.M. Morales // *Chemical Engineering Science*. – 2018. – Vol. 178. – P. 222–237. DOI: 10.1016/j.ces.2017.12.034.
22. Study on coupling chelating agent and surfactant to enhance coal wettability: Experimental and theoretical discussion / X.-H. Wang, B. Jiang, L. Yuan, Y. Zhao, C.-F. Yu, Y. Zheng, J. Huang, B. Ji // *Fuel*. – 2023. – Vol. 342. – 127861. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127861.
23. Elghobashi S., Truesdell G. On the two-way interaction between homogeneous turbulence and dispersed solid particles. I: Turbulence modification // *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*. – 1993. – Vol. 5. – P. 1790–1801.
24. Yoon I., Shin S. Direct numerical simulation of droplet collision with stationary spherical particle: a comprehensive map of outcomes // *International Journal of Multiphase Flow*. – 2021. – Vol. 135. – 103503. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2020.103503.
25. Wu G., Chen S. Comparison of droplet-particle interaction on a stationary and a moving particle // *Chemical Engineering Science*. – 2022. – Vol. 253. – 117552. DOI: 10.1016/J.CES.2022.117552.
26. Liang G., Mudawar I. Review of mass and momentum interactions during drop impact on a liquid film // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2016. – Vol. 101. – P. 577–599. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.05.062.
27. Effect of surface roughness of solid particles on the regimes and outcomes of their collisions with liquid droplets / A.G. Islamova, P.P. Tkachenko, N.E. Shlegel, P.A. Strizhak // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2023. – Vol. 142. – 110829. DOI: 10.1016/J.EXPTHERMFLUSCI.2022.110829.
28. Усупкожоева А.А., Элеманова Р.Ш. Влияние температурного режима сушки на качественные показатели сухого кобыльего молока // *Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания*. – 2017. – № 6. – С. 39–45.

Информация об авторах

Анастасия Гомильевна Исламова, кандидат физико-математических наук, доцент, Исследовательская школа физики высокоэнергетических процессов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; agi2@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7350-8102>

Павел Петрович Ткаченко, аспирант, Инженерная школа энергетики, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; tkachenko_pavel_1996@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1095-9277>

Станислав Антонович Шуляев, магистрант, Инженерная школа энергетики, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; sas77@tpu.ru, <https://orcid.org/0009-0001-2743-6600>

Поступила в редакцию: 25.03.2024

Поступила после рецензирования: 23.04.2024

Принята к публикации: 16.05.2024

REFERENCES

1. Liu S., Mohammadi M.M., Swihart M.T. Fundamentals and recent applications of catalyst synthesis using flame aerosol technology. *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 405, 126958. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126958.
2. Tang M., Chan C.K., Li Y.J., Su H., Ma Q., Wu Z., Zhang G., Wang Z., Ge M., Hu M., He H., Wang X. A review of experimental techniques for aerosol hygroscopicity studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, vol. 19, pp. 12631–12686. DOI: 10.5194/acp-19-12631-2019.
3. Kuznetsov G. V., Kralinova S.S., Voytkov I.S., Islamova A.G. Rates of High-Temperature Evaporation of Promising Fire-Extinguishing Liquid Droplets. *Applied Sciences*, 2019, vol. 9, 5190. DOI: 10.3390/app9235190.
4. Kuznetsov G.V., Antonov D.V., Voitkov I.S., Islamova A.G., Kropotova S.S., Shlegel' N.E. Mechanisms of heat and mass transfer in the localization of ground forest fires with the use of barrier strips. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2021, vol. 94, pp. 775–789. DOI: 10.1007/s10891-021-02355-0.
5. Yang C., Jeong J., Kim Y., Bang B., Lee U. Numerical simulation of a circulating fluidized bed combustor and evaluation of empirical models for estimating solids volume fraction. *Powder Technology*, 2021, vol. 393, pp. 786–795. DOI: 10.1016/J.POWTEC.2021.08.001.
6. Stefanitsis D., Malgarinos I., Strotos G., Nikolopoulos N., Kakaras E., Gavaises M. Numerical investigation of the aerodynamic breakup of diesel and heavy fuel oil droplets. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2017, vol. 68, pp. 203–215. DOI: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2017.10.012.
7. Wang P., Zhang K., Liu R. Influence of air supply pressure on atomization characteristics and dust-suppression efficiency of internal-mixing air-assisted atomizing nozzle. *Powder Technology*, 2019, vol. 355, pp. 393–407. DOI: 10.1016/J.POWTEC.2019.07.040.
8. Alekseenko S. V., Anufriev I.S., Dekterev A.A., Shadrin E.Y., Kuznetsov V.A., Sharypov O.V., Boyko E.E., Naumov I.V., Kabardin I.K. Investigation of transfer processes in swirling flows in application to vortex furnaces for coal fuel. *International Journal of Thermal Sciences*, 2021, vol. 161, 106715. DOI: 10.1016/J.IJTHEMALSCI.2020.106715.
9. Kunkel S., Teumer T., Dörnhöfer P., Schlachter K., Welleslasie Y., Kühn M., Rädle M., Repke J.U. Determination of heat transfer coefficients in direct contact latent heat storage systems. *Applied Thermal Engineering*, 2018, vol. 145, pp. 71–79. DOI: 10.1016/J.APPLTHERMALENG.2018.09.015.
10. Zhang R., Wu H., Si X., Zhao L., Yang L. Improving the removal of fine particulate matter based on heterogeneous condensation in desulfurized flue gas. *Fuel Processing Technology*, 2018, vol. 174, pp. 9–16. DOI: 10.1016/J.FUPROC.2018.01.015.
11. Fathinia F., Khiadani M., Al-Abdeli Y.M. Experimental and mathematical investigations of spray angle and droplet sizes of a flash evaporation desalination system. *Powder Technology*, 2019, vol. 355, pp. 542–551. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.07.081.
12. Anufriev I.S., Baklanov A.M., Borovkova O.V., Vigriyanov M.S., Leshchovich V.V., Sharypov O.V. Investigation of soot nanoparticles during combustion of liquid hydrocarbons with injection of a superheated steam jet into the reaction zone. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2017, vol. 53, pp. 140–148. DOI: 10.1134/S0010508217020034.
13. Pawar S.K., Henrikson F., Finotello G., Padding J.T., Deen N.G., Jongsma A., Innings F., Kuipers J.A.M.H. An experimental study of droplet-particle collisions. *Powder Technology*, 2016, vol. 300, pp. 157–163. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.06.005.
14. Shao L., Liu D., Ma J., Chen X. Experimental characterization of the effect of liquid viscosity on collisions between a multi-component droplet and a heated particle. *Chemical Engineering Science*, 2022, vol. 261, 117968. DOI: 10.1016/J.CES.2022.117968.
15. Schweitzer J.-M., Servel M., Salvatori F., Dandeu A., Minière M., Joly J.-F., Gaubert Q., Barbosa S., Onofri F.R.A. Spray drying of colloidal suspensions: Coupling of particle drying and transport models with experimental validations. *Chemical Engineering Research and Design*, 2021, vol. 170, pp. 224–238. DOI: 10.1016/j.cherd.2021.04.004.
16. Malnarič I., Alič B., Krajnc M., Vesel A., Šebenik U. Rheological study of highly concentrated aqueous graphene oxide suspensions: the effects of concentration, particle lateral dimensions and number of layers per particle. *Colloids Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, vol. 675, 132012. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.132012.
17. Lv Q., Li J., Guo P., Zhang B., Tang P. Effect of Reynolds number on impact force and collision process of a low-velocity droplet colliding with a wall carrying an equal-mass deposited droplet. *International Journal of Multiphase Flow*, 2023, vol. 163, 104432. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2023.104432.

18. Sun W., Zhang X., Yao C., Wang Q., Jin N., Lv H., Zhao Y. Hydrodynamic characterization of continuous flow of Pickering droplets with solid nanoparticles in microchannel reactors. *Chemical Engineering Science*, 2021, vol. 245, 116838. DOI: 10.1016/j.ces.2021.116838.
19. Moradi Maryamnegari S., Ashrafizadeh A., Baake E., Guglielmi M. Effects of thermal boundary conditions on the performance of spray dryers. *Journal of Food Engineering*, 2023, vol. 338, 111250. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2022.111250.
20. Nie W., Yang B., Du T., Peng H., Zhang X., Zhang Y. Dynamic dispersion and high-rise release of coal dust in the working surface of a large-scale mine and application of a new wet dust reduction technology. *Journal of Cleaner Production*, 2022, vol. 351, 131356. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131356.
21. Bassani C.L., Barbuto F.A.A., Sum A.K., Morales R.E.M. A three-phase solid-liquid-gas slug flow mechanistic model coupling hydrate dispersion formation with heat and mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 2018, vol. 178, pp. 222–237. DOI: 10.1016/j.ces.2017.12.034.
22. Wang X.-H., Jiang B., Yuan L., Zhao Y., Yu C.-F., Zheng Y., Huang J., Ji B. Study on coupling chelating agent and surfactant to enhance coal wettability: Experimental and theoretical discussion. *Fuel*, 2023, vol. 342, 127861. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127861.
23. Elghobashi S., Truesdell G. On the two-way interaction between homogeneous turbulence and dispersed solid particles. I: Turbulence modification. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 1993, vol. 5, pp. 1790–1801.
24. Yoon I., Shin S. Direct numerical simulation of droplet collision with stationary spherical particle: a comprehensive map of outcomes. *International Journal of Multiphase Flow*, 2021, vol. 135, 103503. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2020.103503.
25. Wu G., Chen S.. Comparison of droplet-particle interaction on a stationary and a moving particle. *Chemical Engineering Science*, 2022, vol. 253, 117552. DOI: 10.1016/J.CES.2022.117552.
26. Liang G., Mudawar I. Review of mass and momentum interactions during drop impact on a liquid film. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, vol. 101, pp. 577–599. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.05.062.
27. Islamova A.G., Tkachenko P.P., Shlegel N.E., Strizhak P.A. Effect of surface roughness of solid particles on the regimes and outcomes of their collisions with liquid droplets. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2023, vol. 142, 110829. DOI: 10.1016/J.EXPTHERMFLUSCI.2022.110829.
28. Usupkozhoeva A.A., Elemanova R.Sh. The influence of temperature drying mode to quality indicators of dry mare's milk. *Technologies of food and processing industry of the agro-industrial complex – healthy food*, 2017, no. 6, pp. 39–45. (In Russ.)

Information about the authors

Anastasia G. Islamova, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. agi2@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7350-8102>

Pavel P. Tkachenko, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. tkachenko_pavel_1996@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1095-9277>

Stanislav A. Shulyaev, Master's Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. sas77@tpu.ru, <https://orcid.org/0009-0001-2743-6600>

Received: 25.03.2024

Revised: 23.04.2024

Accepted: 16.05.2024

УДК 536.468

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4646

Шифр специальности ВАК: 01.04.14

Влияние древесной биомассы в составе водоугольных суспензий на их транспортировку и сжигание

Д.Ю. Малышев✉, Ж.А. Косторева, М.С. Тамашевич

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉dmitry.mlv@gmail.com

Аннотация. Актуальность. Перспективным топливом с точки зрения экологии являются водоугольные суспензии. Многочисленные исследования показали, что при их сжигании существенно снижаются выбросы антропогенных газов в атмосферу Земли по сравнению с выбросами при сжигании угля. Но широкомасштабное внедрение водоугольных суспензий в общий баланс выработки энергии затруднено в связи со значительной задержкой их зажигания, длительность которой может достигать нескольких десятков секунд при относительно низких температурах окислителя ($T_{\text{г}} \leq 1073 \text{ K}$). Одним из возможных способов решения данной проблемы является применение новых технологий подготовки к сжиганию, например, использование дополнительного микроволнового нагрева топлива и введение в состав водоугольных суспензий специальных добавок, ускоряющих процесс их зажигания. Введение в состав топлива таких добавок может привести к существенному изменению реологических характеристик. **Цель.** Определение степени влияния концентрации и вида древесной добавки в составе водоугольной суспензии на реологические характеристики капель водоугольного топлива, а также возможности снижения продолжительности термической подготовки последних при воздействии на них микроволнового нагрева. **Объект.** Водоугольная суспензия на основе длиннопламенного энергетического угля с добавлением опилок и хвои сосны (Био-ВУС). **Методы.** Экспериментальные исследования по определению временных характеристик зажигания водоугольных суспензий проводились с использованием высокоскоростной видеокамеры FASTCAM. Сжигание топлива осуществлялось в проточной камере сгорания, оборудованной магнетронами для дополнительного СВЧ-нагрева топлива. Динамическая вязкость определялась с помощью вискозиметра Brookfield RVDV-II + Pro. **Результаты.** Установлено, что добавление СВЧ-нагрева позволяет существенно (до 15 %) уменьшить задержку зажигания водоугольных суспензий и Био-водоугольных суспензий при относительно низких температурах окислителя (673 K). В ходе экспериментальных исследований показано, что вид биомассы оказывает влияние на временные характеристики зажигания топлив при температуре внешней среды до 753 K, при дальнейшем повышении температуры окислителя вид добавки не оказывает значимого влияния. Показано, что при исследовании реологических характеристик водоугольных суспензий динамическая вязкость Био-водоугольных суспензий не выходит за пределы характерного значения 1200 Па·с при скорости сдвига 100 об/мин при введении в водоугольные суспензии не более 2 % опилок сосны и не более 6 % хвои сосны.

Ключевые слова: водоугольная суспензия, микроволновой нагрев, экспериментальные исследования, задержка зажигания, динамическая вязкость

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта РФ (проект № 22-79-00223).

Для цитирования: Малышев Д.Ю., Косторева Ж.А., Тамашевич М.С. Влияние древесной биомассы в составе водоугольных суспензий на их транспортировку и сжигание // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 71–80. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4646

UDC 536.468

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4646

Impact of woody biomass in the composition of coal-water suspensions on their transportation and combustion

D.Yu. Malyshev✉, Zh.A. Kostoreva, M.S. Tamashevich

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉dmitry.mlv@gmail.com

Abstract. Relevance. A promising fuel from an environmental point of view is coal-water suspensions. Multiple studies have shown that when they are burned, emissions of anthropogenic gases into the Earth's atmosphere are significantly reduced compared to emissions from coal burning. But the large-scale introduction of coal-water suspensions into the overall balance of energy production is difficult due to a significant delay in their ignition, which can reach several tens of seconds at relatively low oxidizer temperatures ($T_g \leq 1073$ K). One of the possible ways to solve this problem is the use of new technologies for preparation for combustion, for example, the use of additional microwave heating of fuel and the introduction of special additives into the composition of coal-water suspensions, which accelerate their ignition. The introduction of such additives into the fuel composition can lead to a significant change in the rheological characteristics. **Aim.** To determine the degree of impact of the concentration and type of wood additive in the composition of the coal-water suspension on the rheological characteristics of droplets of coal-water fuel, as well as the possibility of reducing the duration of thermal preparation of the latter when exposed to microwave heating. **Object.** Water-coal suspension based on long-flame thermal coal and on long-flame thermal coal with the addition of sawdust and pine needles (Bio-water-coal suspension). **Methods.** Experimental studies to determine the time characteristics of water-coal suspension ignition were carried out using a high-speed video camera FASTCAM. Fuel combustion was carried out in a flow-through combustion chamber equipped with magnetrons for additional microwave heating of the fuel. Dynamic viscosity was determined using a Brookfield RVDV-II + Pro viscometer. **Results.** It has been established that the addition of microwave heating can significantly (up to 15%) reduce the ignition delay of water-coal suspension and Bio-water-coal suspension at relatively low oxidizer temperatures (673 K). Experimental studies shown that the type of biomass affects the time characteristics of fuel ignition at ambient temperatures up to 753 K; with a further increase in the temperature of the oxidizer, the type of additive does not have a significant effect. It is shown that when studying the rheological characteristics of the water-coal suspension, the dynamic viscosity of Bio-water-coal suspension does not go beyond the characteristic value of 1200 Pa·s at a shear rate of 100 rpm when no more than 2% of pine sawdust and no more than 6% of pine needles are introduced into the water-coal suspension.

Keywords: coal-water suspension, microwave heating, experimental studies, ignition delay time, dynamic viscosity

Acknowledgements: The research was carried out due to the grant of the Russian Science Foundation (project no. 22-79-00223).

For citation: Malyshev D.Yu., Kostoreva Zh.A., Tamashevich M.S. Impact of woody biomass in the composition of coal-water suspensions on their transportation and combustion. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 71–80. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4646

Введение

Наиболее распространенным топливом для тепловых электрических станций (ТЭС) остается уголь [1]. Его сжигание сопровождается выбросами, активно загрязняющими окружающую среду (твердые частицы, оксиды азота и серы, диоксид углерода и др. [2]).

Перспективной технологией сжигания угля считается сжигание последнего в составе органо-водоугольных, био-водоугольных и водоугольных суспензий (ВУС) [3–6]. Установлено, что при сжигании последних, по сравнению со сжиганием угольного топлива существенно снижаются выбросы антропогенных газов, таких как оксиды азота и серы [7–9]. Также было показано, что добавление

древесной биомассы в состав ВУС приводит к снижению выбросов оксидов углерода, азота и серы по сравнению с ВУС без добавок. Отходы лесозаготовительных предприятий (опилки, крона, кора и др.), не имеющие ценности, практически не перерабатываются и хранятся в отвалах на открытой местности [10]. Последнее приводит к выделению в окружающую среду парниковых газов (например, метана) вследствие гниения отходов. Кроме того, такое хранение нередко приводит к возникновению пожаров. Использование отходов лесопереработки и лесопиления в составе ВУС окажет благоприятное воздействие на окружающую среду и снизит опасность возникновения пожаров вблизи лесоперерабатывающих предприятий. Стоимость таких

добавок в ВУС будет определяться затратами на сбор и транспортировку.

Замещение части угольного топлива растительной компонентой ведет к снижению теплоты сгорания такого топлива. Поэтому концентрация ускоряющей процесс зажигания добавки (древесной биомассы) [11] должна быть такой, чтобы обеспечить необходимое снижение продолжительности термической подготовки топлива, но в то же время не оказывала бы существенного влияния на снижение энергетических характеристик высокообводнённого топлива. В [10] показано, что добавление биомассы в состав ВУС до 6 % ведет к снижению теплотворной способности менее чем на 5 %, но приводит к снижению периода термической подготовки на 20–30 %.

В ВУС содержание воды варьируется в диапазоне от 40 до 60 % [12]. Высокая обводненность топлива приводит к существенному увеличению продолжительности индукционного периода. Для крупных капель (характерный размер ≈ 3 мм) задержка зажигания может составлять несколько десятков секунд при относительно низких температурах окислительной среды [13]. Традиционные способы сжигания ВУС связаны с рядом определенных технологических трудностей. Требуется существенная модернизация системы топливоподачи (перевод с твердого топлива на жидкое), осложняется работа топочно-горелочного комплекса (в связи с наличием достаточного большого объема воды в топливе существенно возрастает задержка зажигания таких топлив (может составлять несколько десятков секунд)). В работе [14] показано, что при сжигании ВУС в котле ТП-35 длина факела увеличивалась в 3–4 раза, по сравнению со сжиганием угольной пыли. Продолжительный процесс воспламенения приводит к уменьшению температуры факела на 200–300 К и ухудшению выгорания угольных частиц ВУТ (степень выгорания была ниже 83 % [14]), повышению температуры дымовых газов (на 2–5 % выше, чем при горении угля) и совокупному увеличению тепловых потерь [14].

Использование ВУС в настоящее время сопровождается высокими эксплуатационными затратами в связи с чем встречается крайне редко. На сегодняшний день рядом исследователей предложены различные способы сжигания ВУС, например, в циклонных топках. Длительное нахождение капли топлива в топочном пространстве котла позволяет обеспечить ее полное сгорание. Другим способом, позволяющим эффективно сжигать ВУС, является их подсветка более реакционным топливом (например, газом или дизельным топливом). К недостаткам данного метода можно отнести нестабильность горения инициируемого топлива, а также значительно более сложную систему управле-

ния котельным агрегатом [14]. Перспективным методом, позволяющим интенсифицировать процесс зажигания ВУС без существенной модернизации топочного пространства, можно считать добавление микроволнового нагрева, воздействующего на воду в составе ВУС. Можно предположить, что добавление СВЧ-излучения [15] будет способствовать интенсификации процесса зажигания ВУС. Стоит отметить, что на сегодняшний день недостаточно исследований, посвященных данной тематике.

Одним из преимуществ ВУС является то, что ее можно транспортировать трубопроводным транспортом. Динамическая вязкость (μ) ВУС определяет возможность ее перекачки по трубопроводам и оказывает существенное влияние на конструктивные характеристики систем топливоподачи и распыления топлива в топочных пространствах котельных агрегатов.

Введение в состав ВУС древесной биомассы может оказать влияние на вязкость жидкого топлива. На сегодняшний день не так много работ, посвященных вопросам влияния вида и концентрации древесной биомассы в составе ВУС на реологические характеристики топлива. В этой связи является актуальным определение реологических характеристик исследуемого композитного топлива.

Целью данной работы является определение влияния концентрации и вида древесной добавки в составе ВУС на реологические характеристики капель топлива, а также возможности снижения продолжительности термической подготовки топлива при воздействии микроволнового нагрева на топливо.

Методика подготовки топлива

В качестве основного компонента топлива использовался типичный энергетический уголь марки Д (длиннопламенный, Листвянского месторождения Новосибирской обл.). В качестве ускоряющей процесс зажигания добавки применялись отходы лесопереработки и лесопиления (опилки сосны и хвоя сосны). На территории Томской области, по оценкам специалистов, запасы древесины (сосны) оцениваются в 28,8 % от всех лесопокрытых территорий. Таким образом, запасы растительной компоненты, которая потенциально может использоваться для интенсификации процесса зажигания водоугольного топлива, весьма велики.

Для приготовления ВУС отдельно подготавливались уголь и биомасса (опилки и хвоя сосны).

Подготовка угля необходимой фракции проводилась следующим образом:

- кусковой уголь размером 10–15 см измельчался в щековой дробилке до размеров 2–3 мм;
- получившаяся фракция поступала в шаровую мельницу, где дробилась до пылевидного состояния;

- далее угольная пыль направлялась в вибросито, где просеивалась через ячейку размером 90 мкм.

Просев использовался для приготовления суспензий, а угольная пыль, размер которой превышал 90 мкм, направлялась на повторное измельчение.

Древесная биомасса также подготавливалась в несколько стадий:

- на начальном этапе осуществлялась сушка массы в сушильном шкафу СУ 32 при температуре 376 К в течение 2 часов, в конце процесса сушки влажность древесной биомассы составляла $\approx 5\%$;
- следующим технологическим этапом было измельчение биомассы и ее просев через сито с ячейкой 90 мкм [16].

После подготовки компонентов топлива осуществлялось их смешение в гомогенизаторе с заданными массовыми концентрациями, приведенными в таблице. Измерение массы компонентов проводилось при помощи весов aczet CY-1003 [17] с точностью измерений 0,001 г.

Таблица. Состав исследуемых топлив

Table. Composition of the studied fuels

Уголь Д, % Long-flame coal, %	Тип биомассы Biomass type	Содержание биомассы, % Biomass concentration, %	Вода, % Water, %
50	–	–	50
48	Опилки сосны Pine sawdust	2	
46		4	
44		6	
48	Хвоя сосны Pine needles	2	
46		4	
44		6	

Методики проведения экспериментов

Экспериментальные исследования проводились на нескольких экспериментальных стендах. Для определения динамической вязкости ВУС использовался экспериментальный стенд, приведенный на рис. 1. Исследования проводились в соответствии с методикой [18].

Определение динамической вязкости осуществлялось на вискозиметре Brookfield RVDV-II + Pro. Шпиндель вискозиметра погружали в прозрачную стеклянную емкость, заполненную ВУС. Исследования проводили при различных скоростях сдвига.

На втором этапе исследований определялась одна из основных характеристик любого топлива – время термической подготовки (задержка зажигания) (t_{ign}). На рис. 2 представлен экспериментальный стенд по определению временных характеристик зажигания ВУС в условиях сложного радиационно-конвективного микроволнового нагрева.

Окислитель (кислород воздуха) нагревался в высокотемпературной печи в диапазоне от 673 до 783 К и далее подавался в камеру сгорания – 3 компрессором – 1. Капля топлива – 5 вводилась в нагретую до высоких температур окислительную среду при помощи подвижного механизма – 4. В верхней части камеры сгорания установлены четыре магнетрона – 6 таким образом, чтобы их воздействие было направлено на центральную часть камеры сгорания, куда вводилась капля топлива. Процессы термической подготовки и зажигания регистрировала высокоскоростная видеокамера – 7. Временем задержки зажигания (t_{ign}) считался период от начала теплового воздействия (попадание частицы в фокус камеры) до первых очагов горения (появления светящихся областей) исследуемого топлива.



Рис. 1. Экспериментальная установка по измерению динамической вязкости ВУС (1 – ротационный вискозиметр; 2 – шпиндель; 3 – цилиндрический стеклянный сосуд с исследуемой суспензией; 4 – Био-ВУС)

Fig. 1. Experimental setup for measuring the dynamic viscosity of a coal-water suspension (CWS) (1 – rotational viscometer; 2 – spindle; 3 – cylindrical glass vessel with the suspension under study; 4 – Bio-CWS)

При планировании и проведении экспериментальных исследований особое внимание уделялось учету различного рода помех и ошибок. В частности, для каждого состава топлива проводили серию не менее чем из $n=10$ опытов.

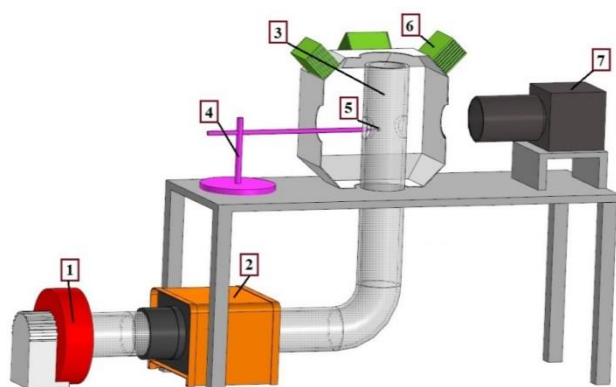


Рис. 2. Схема экспериментального стенда по определению временных характеристик: 1 – компрессор; 2 – высокотемпературная печь; 3 – камера сгорания; 4 – держатель; 5 – капля ВУС; 6 – магнетроны (4 шт); 7 – высокоскоростная видеокамера

Fig. 2. Scheme of the experimental stand for determining time characteristics: 1 – compressor; 2 – high-temperature furnace; 3 – combustion chamber; 4 – holder; 5 – CWS drop; 6 – magnetrons (4 pcs.); 7 – high-speed video camera

Установлено, что погрешность серии измерений задержки зажигания при доверительной вероятности $\alpha=0,95$ не превышала 13,1 %, для динамической вязкости погрешность составляла 7,4 % при доверительной вероятности 0,95. Методика обработки экспериментальных исследований подробно описана в [19].

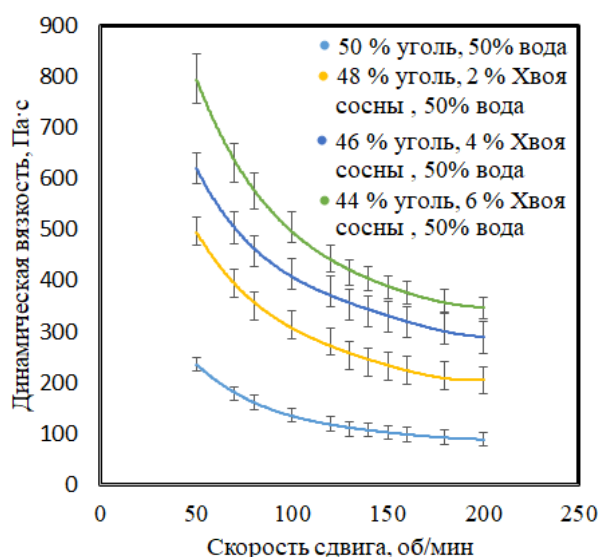
Результаты экспериментальных исследований

На рис. 3 приведены значения динамической вязкости при различных скоростях сдвига исследуемых топлив.

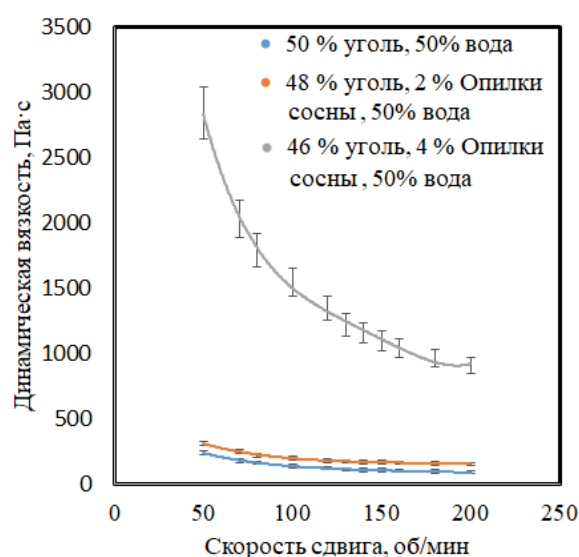
Анализ зависимостей, приведенных на рис. 3, а, показал, что добавление даже 2 % хвои сосны приводит к увеличению вязкости практически в два раза по сравнению с водоугольным топливом без введения в структуру топлива биомассы. Добавление 4 % (по массе) биомассы в ВУС приводит к увеличению вязкости в 3,2 раза, при 6 % – почти в 4 раза. На рис. 3, б приведены зависимости динамической вязкости при разных скоростях сдвига для ВУС и Био-ВУС с добавлением опилок сосны.

Доказано [18], что при величине динамической вязкости менее 1200 Па·с (при скорости сдвига 100 об/мин) суспензию можно распылять в топочное пространство котельного агрегата с минимальной вероятностью закупоривания топливных форсунок и минимизировать затраты энергии на прокачку топлива по трубопроводам. На рис. 4 приведены значения динамической вязкости при скорости сдвига 100 об/мин.

Анализ рис. 4 показал, что для составов топлива с добавлением хвои сосны показания вязкости находятся ниже порогового значения 1200 Па·с. Можно отметить, что при максимальном содержании биомассы (хвои сосны) 6 % имеется запас до порогового значения практически в два раза.



а



б

Рис. 3. Зависимости динамической вязкости ВУС от скорости сдвига при различных массовых концентрациях биомассы в составе топлива (а – хвоя сосны, б – опилки сосны)

Fig. 3. Dependences of the dynamic viscosity of CWS on shear rates at various mass concentrations of biomass in the fuel composition (а – pine needles, б – pine sawdust)

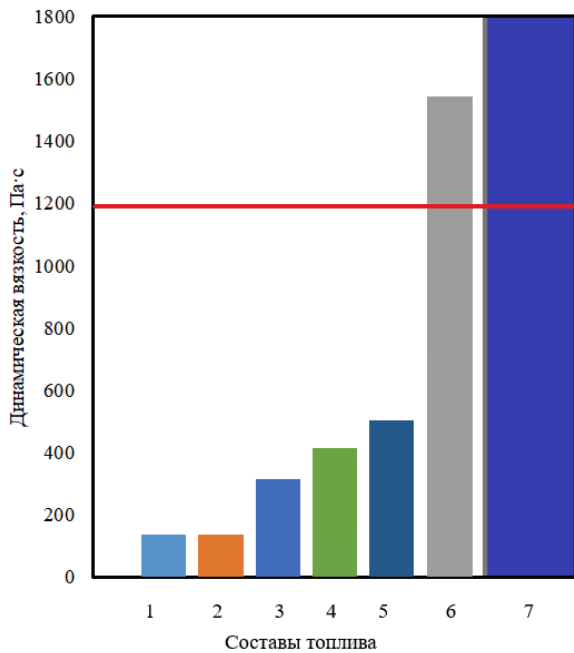


Рис. 4. Значение динамической вязкости при скорости сдвига 100 об/мин для составов ВУС: 1 – 50 % вода/50% уголь; 2 – 50 % вода/2 % опилки сосны/48 % уголь; 3 – 50 % вода/2 % хвоя сосны/48 % уголь; 4 – 50 % вода/4 % хвоя сосны/46 % уголь; 5 – 50 % вода/6 % хвоя сосны/44 % уголь; 6 – 50 % вода/4 % опилки сосны/46 % уголь; 7 – 50 % вода/6 % опилки сосны/44 % уголь

Fig. 4. Value of dynamic viscosity at a shear rate of 100 rpm for CWS compositions: 1 – 50% water/50% coal; 2 – 50% water/2% pine sawdust/48% coal; 3 – 50% water/2% pine needles/48% coal; 4 – 50% water/4% pine needles/46% coal; 5 – 50% water/6% pine needles/44% coal; 6 – 50% water/4% pine sawdust/46% coal; 7 – 50% water/6% pine sawdust/44% coal

В этой связи можно с уверенностью сказать, что дальнейшее увеличение концентрации хвои сосны возможно. Добавление опилок (даже при относительно малых массовых концентрациях (4 % и более)) в состав топливной смеси приводит к значимому повышению динамической вязкости (более 1200 Па·с) био-водоугольного композита. Последнее обусловлено высокой адсорбционной способностью древесины. Анализ экспериментальных данных, приведенных на рис. 4, показывает, что содержание биомассы в Био-ВУС 4 и 6 % (по массе) приводит к экспоненциальному росту вязкости топлива. Такое изменение динамической вязкости ВУС окажет существенное влияние на характеристики ее распыления, транспортировку и хранение. Соответственно, можно сказать, что для стабильно-

го распыления водоугольного топлива в топках котлов необходимо создание новых видов спринклерных систем [20] или изменение технологии сжигания таких высоковязких топлив, например, сжигание ВУС с содержанием древесных опилок выше 2 % в циркулирующем кипящем слое. Исходя из вышеизложенного, дальнейшие экспериментальные исследования по изучению задержки зажигания ВУС проводились с концентрацией биомассы 2 %.

На рис. 5 представлена типичная видеограмма процессов зажигания капель ВУС без СВЧ-излучения (рис. 5, а, с) и под воздействием микроволнового нагрева (рис. 5, b, d). Процесс термической подготовки топлива можно условно разделить на несколько последовательных стадий. В начальный момент времени кадр I характеризует начало теплового воздействия, происходит инертный нагрев капли топлива, который инициирует процесс испарения влаги. Далее влага начинает испаряться, и топливо изменяет свою текстуру с блестящей на матовую (кадр II), образуется твердый углеродистый каркас. За кадр воспламенения частицы ВУТ с временем t_{ign} принимался момент начала светимости частицы, превышающей светимость камеры сгорания (кадр III). Стоит отметить, что зажигание, как правило, происходит на поверхности частицы. Кадр IV характеризует развитое горение частицы ВУС. С момента зажигания (кадр III) до развитого горения (кадр IV) для Био-ВУС с добавлением опилок сосны проходит почти столько же времени, что и для ВУС с добавлением хвои сосны при всех видах нагрева. Следовательно, можно сделать вывод, что вид биомассы в составе ВУС не влияет на время полного охвата пламенем капель Био-ВУС при температуре окружающей среды $T=673$ К.

На рис. 6 представлены зависимости задержки зажигания (t_{ign}) ВУС с добавлением в их состав опилок и хвои сосны в условиях радиационно-конвективного и радиационно-конвективного микроволнового нагрева.

Хорошо видно, что добавление СВЧ-излучения снижает продолжительность термической подготовки частиц ВУС и Био-ВУС для всего исследуемого диапазона температур. При относительно низких температурах окислителя (673 К) влияние микроволнового нагрева максимально. Введение в состав ВУС 2 % добавок биомассы ускоряет процесс зажигания частиц топлива без СВЧ-нагрева для капель топлива с хвоей сосны на 17 %, а частиц с добавлением опилок сосны на 27 % при относительно низких температурах внешней среды.

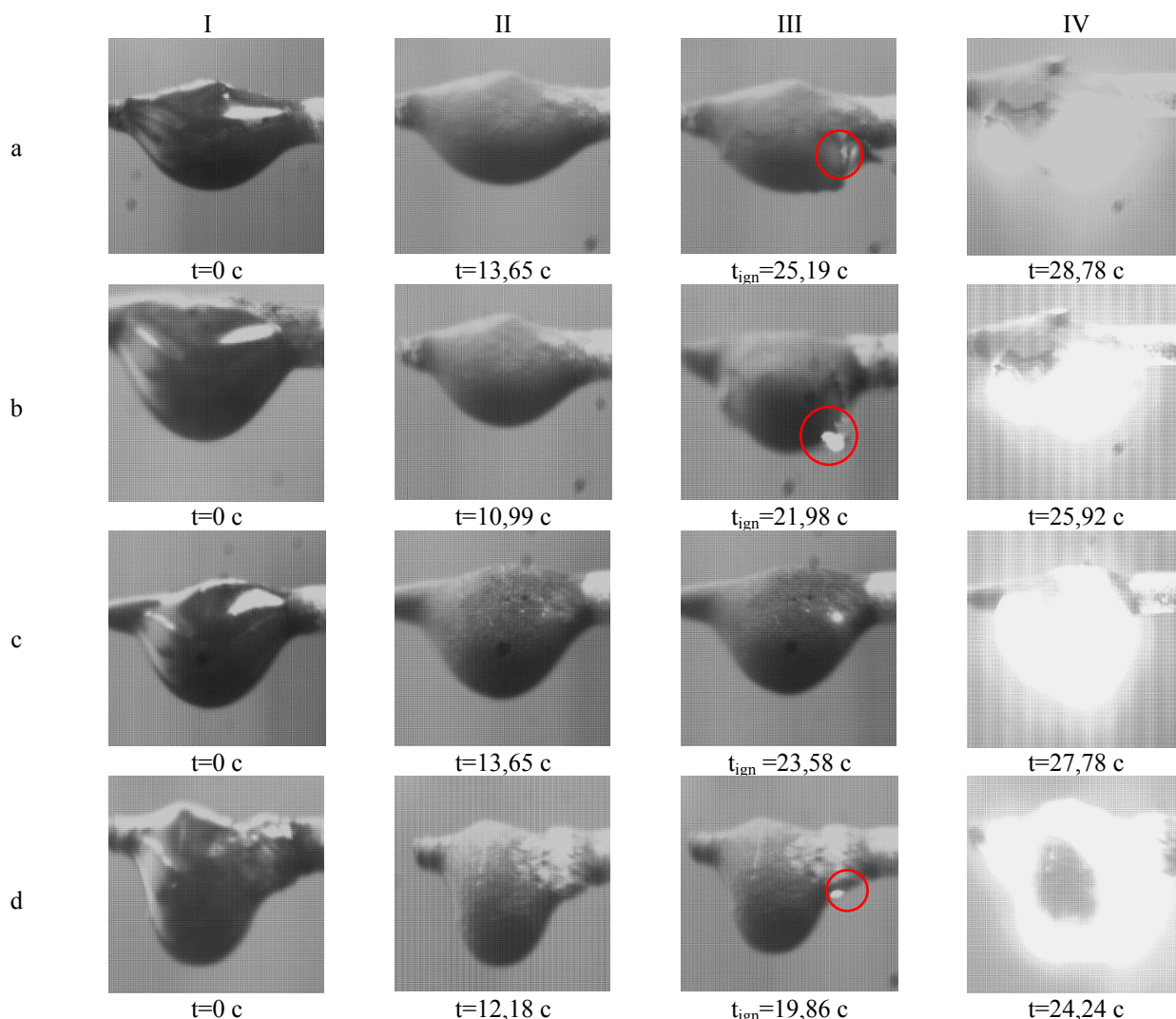


Рис. 5. Кадры типичной видеозаписи процесса воспламенения ВУС с добавлением древесной биомассы при температуре 673 К: а) ВУС с добавлением сосны хвои без СВЧ; б) ВУС с добавлением сосны хвои с СВЧ; в) ВУС с добавлением сосны опилок без СВЧ; г) ВУС с добавлением сосны опилок с СВЧ

Fig. 5. Frames of a typical videogram of CWS ignition with woody biomass addition at a temperature of 673 K: a) CWS with the addition of pine needles without microwave; b) CWS with the addition of pine needles with microwave; c) CWS with the addition of pine sawdust without microwave; d) CWS with the addition of pine sawdust with microwave

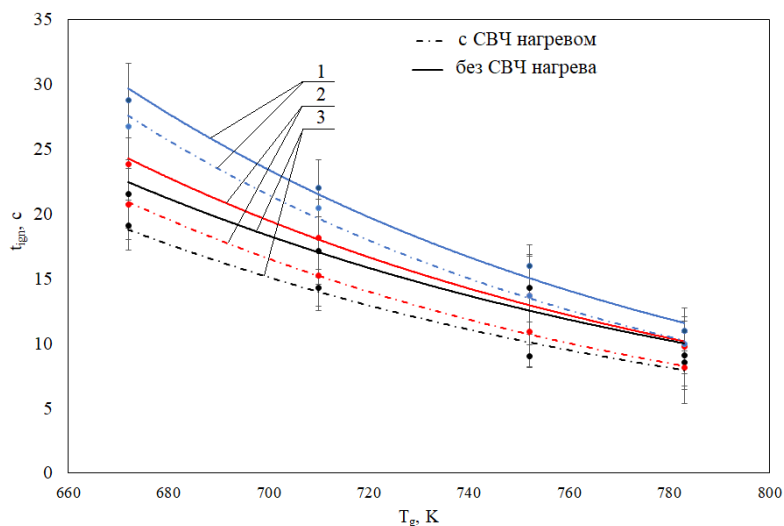


Рис. 6. Зависимости задержки зажигания ВУС от температуры окислительной среды для составов ВУС: 1 – 50 % вода/50% уголь; 2 – 50 % вода/2 % хвоя сосны/48 % уголь; 3 – 50 % вода/2 % опилки сосны/48 % уголь

Fig. 6. Dependence of CWS ignition delay times on the temperature of the oxidizing medium for CWS compositions: 1 – 50% water/50% coal; 2 – 50% water/2% pine needles/48% coal; 3 – 50% water/2% sawdust pine/48% coal

При радиационно-конвективном микроволновом нагреве добавление в ВУС 2 % хвои сосны снижает t_{ign} до 30 % и до 35 % при добавлении 2 % опилок сосны при температуре внешней среды 673 К.

Следовательно, можно сделать обобщённый вывод о том, что введение в состав ВУС 2 % опилок сосны (по массе) и добавление СВЧ-подсветки ВУС приводит к существенному снижению (до 40 %) продолжительности термической подготовки (t_{ign}) последних. Установленные при проведении экспериментов закономерности иллюстрируют возможность реализации технологии сжигания ВУС (в составе которой присутствует биомасса) с воздействием микроволнового нагрева.

Заключение

1. Дополнительный микроволновый нагрев и добавление биомассы – опилок сосны – позволяют уменьшить время задержки зажигания ВУС при температуре окружающей среды $T=673$ К до 35 %.
2. Наибольшее влияние микроволнового нагрева наблюдается в области относительно низких температур ($T \leq 700$ К).
3. Динамическая вязкость Био-ВУС не превышает порогового значения 1200 Па·с при скорости сдвига 100 об/мин для капель топлива с добавлением не более 2 % опилок сосны и не более 6 % хвои сосны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coal consumption-environmental sustainability nexus in developed and developing major coal-consuming economies / A. Alhassan, I. Ozturk, M.F. Al-Zyoud, F.V. Bekun // *Heliyon*. – 2024. – Vol. 10. – e.25619.
2. Simultaneous removal of sulfur dioxide and nitrogen oxide from flue gas by phosphorus sludge: The performance and absorption mechanism / Y. Yin, X. Wang, L. Xu, Y. Nie, Y. Mei // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2024. – Vol. 65. – P. 212–221.
3. The mixtures of bio-oil derived from different biomass and coal/char as biofuels: combustion characteristics / P. Feng, X. Li, J. Wang, J. Li, H. Wang, L. He // *Energy*. – 2021. – Vol. 224. – P. 120132.
4. Effect of co-combustion of coal with biomass on the morphology of soot / M. Si, J. Liu, Y. Zhang, B. Liu, Z. Luo, Q. Cheng // *Renewable Energy*. – 2024. – Vol. 226. – P. 120374.
5. Делягин Г.Н. Вопросы теории горения водоугольной суспензии в потоке воздуха // *Сжигание высокообводненного топлива в виде водоугольных суспензий*. – М.: Наука, 1967. – С. 45–55.
6. Gvozdyakov D.V., Zenkov A.V., Kaltaev A.Zh. Characteristics of spraying and ignition of coal-water fuels based on lignite and liquid pyrolysis products of wood waste // *Energy*. – 2022. – Vol. 257. – P. 123813.
7. Mathematical modeling of the thermochemical processes of nitrogen oxides sequestration during combustion of wood-coal mixture particles/ G.V. Kuznetsov, S.V. Syrodoy, N.Yu. Gutareva, N.A. Nigay // *Journal of the Energy Institute* – 2021. – Vol. 96. – P. 280–293.
8. Dorokhov V.V., Nyashina G.S., Strizhak P.A. Anthropogenic emissions from coal-water slurry combustion: Influence of component composition and registration methods // *Environmental Research*. – 2023. – Vol. 223. – P. 115444.
9. Investigation on combustion, gaseous pollutants emission and ash characteristics during co-combustion of semicoke and coal slime / R. Zhao, R. Dai, T. Chen, J. Qin, J. Zhang, J. Wu // *Journal of Environmental Chemical Engineering* – 2021. – Vol. 9. – P. 106249.
10. Characteristics and conditions for ignition of bio-coal mixtures based on coal and forest combustible material / S.V. Syrodoy, G.V. Kuznetsov, N.Y. Gutareva, Zh.A. Kostoreva, A.A. Kostoreva, N.A. Nigay // *Journal of the Energy Institute*. – 2020. – Vol. 93. – P. 1978–1992.
11. Experimental study of the influence of synergistic effects on the co-firing characteristics of biomass and coal / Y. Pu, H. Wang, X. Wang, M. Lim, B. Yao, H. Yang, C. Lou // *Journal of the Energy Institute*. – 2024. – Vol. 115. – P. 101687.
12. Influence of the type of woody biomass on energy and environmental characteristics of the thermal preparation processes and ignition of bio-water-coal fuel particles / S.V. Syrodoy, D.Yu. Malyshev, N.A. Nigay, M.V. Purin // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2024. – Vol. 184. – P. 736–746.
13. Justification of the use of forest waste in the power industry as one of the components of BIO-coal-water suspension fuel / G.V. Kuznetsov, D.Yu. Malyshev, S.V. Syrodoy, N.Yu. Gutareva, M.V. Purin, Zh.A. Kostoreva // *Energy*. – 2022. – Vol. 239. – P. 121677.
14. Осинцев К.В. Разработка системы сжигания водоугольной суспензии // *Теплоэнергетика*. – 2014. – № 1. – С. 5–11.
15. Bioenergy production by integrated microwave-assisted torrefaction and pyrolysis / A.M. Aziz, H. Mohamed, D. Kania, H.C. Ong, B.S. Zainal, H. Junoh, P.J. Ker, A.S. Silitonga // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2024. – Vol. 191. – P. 114097.
16. Characteristics and conditions for ignition of bio-coal mixtures based on coal and forest combustible material/ S.V. Syrodoy, G.V. Kuznetsov, N.Y. Gutareva, Zh.A. Kostoreva, A.A. Kostoreva, N.A. Nigay // *Journal of the Energy Institute* – 2020. – Vol. 93. – P. 1978–1992.
17. Весы 1000гp 0,001г Aczet CY-1003. URL: <https://www.totural.ru/catalog/72734096/72734319> (дата обращения 01.04.2024).
18. Gvozdyakov D.V., Zenkov A.V., Kaltaev A.Zh. Characteristics of spraying and ignition of coal-water fuels based on lignite and liquid pyrolysis products of wood waste // *Energy*. – 2022. – Vol. 257. – P. 124813.
19. Крайнов А.В., Ташлыков А.А., Юхнов В.Е. Лабораторный практикум по теоретическим основам теплотехники. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – 111 с.
20. Baharmi M., Givechi S. Full title: a novel approach for determining the reliability of sprinkler systems: a case study // *Result in Engineering* – 2023. – Vol. 17. – P.100843

Информация об авторах

Дмитрий Юрьевич Малышев, кандидат технических наук, доцент Инженерной школы энергетики НОЦ И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. dmitry.mlv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1048-9466>

Жанна Андреевна Косторева, кандидат технических наук, ассистент Инженерной школы энергетики НОЦ И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. zhanna.kostoreva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0545-9211>

Максим Сергеевич Тамашевич, аспирант Инженерной школы энергетики НОЦ И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. maksimtamashевич@mail.ru

Потупила в редакцию: 05.04.2024

Поступила после рецензирования: 07.05.2024

Принята к публикации: 16.05.2024

REFERENCES

1. Alhassan A., Ozturk I., Al-Zyoud M.F., Bekun F.V. Coal consumption-environmental sustainability nexus in developed and developing major coal-consuming economies. *Heliyon*, 2024, vol. 10, e.25619.
2. Yin Y., Wang X., Xu L., Nie Y., Mei Y. Simultaneous removal of sulfur dioxide and nitrogen oxide from flue gas by phosphorus sludge: the performance and absorption mechanism. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2024, vol. 65, pp. 212–221.
3. Feng P., Li X., Wang J., Li J., Wang H., He L. The mixtures of bio-oil derived from different biomass and coal/char as biofuels: combustion characteristics. *Energy*, 2021, vol. 224, pp. 120132.
4. Si M., Liu M., Zhang Y., Liu B., Luo Z., Cheng Q. Effect of co-combustion of coal with biomass on the morphology of soot. *Renewable Energy*, 2024, vol. 226, pp. 120374.
5. Delyagin G.N. Questions of the theory of combustion of coal-water suspension in an air flow. *Combustion of highly water-cut fuel in the form of coal-water suspension*. Moscow, Nauka Publ., 1967. pp. 45–55. (In Russ.)
6. Gvozdyakov D.V., Zenkov A.V., Kaltaev A.Zh. Characteristics of spraying and ignition of coal-water fuels based on lignite and liquid pyrolysis products of wood waste. *Energy*, 2022, vol. 257, pp. 123813.
7. Kuznetsov G.V., Syrodoy S. V., Gutareva N.Yu., Nigay N.A. Mathematical modeling of the thermochemical processes of nitrogen oxides sequestration during combustion of wood-coal mixture particles. *Journal of the Energy Institute*, 2021, vol. 96, pp. 280–293.
8. Dorokhov V.V., Nyashina G.S., Strizhak P.A. Anthropogenic emissions from coal-water slurry combustion: Influence of component composition and registration methods. *Environmental Research*, 2023, vol. 223, pp. 115444.
9. Zhao R., Dai R., Chen T., Qin J., Zhang J., Wu J. Investigation on combustion, gaseous pollutants emission and ash characteristics during co-combustion of semicoke and coal slime. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, vol. 9, pp. 106249.
10. Syrodoy S.V., Kuznetsov G.V., Gutareva N.Y., Kostoreva Zh.A., Kostoreva A.A., Nigay N.A. Characteristics and conditions for ignition of bio-coal mixtures based on coal and forest combustible material. *Journal of the Energy Institute*, 2020, vol. 93, pp. 1978–1992.
11. Pu Y., Wang H., Wang X., Lim M., Yao B., Yang H., Lou C. Experimental study of the influence of synergistic effects on the co-firing characteristics of biomass and coal. *Journal of the Energy Institute*, 2024, vol. 115, pp. 101687.
12. Syrodoy S.V., Malyshev D. Yu., Nigay N.A., Purin M.V. Influence of the type of woody biomass on energy and environmental characteristics of the thermal preparation processes and ignition of bio-water-coal fuel particles. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, vol. 184, pp. 736–746.
13. Kuznetsov G.V., Malyshev D.Yu., Syrodoy S.V., Gutareva N.Yu., Purin M.V., Kostoreva Zh.A. Justification of the use of forest waste in the power industry as one of the components OF BIO-coal-water suspension fuel. *Energy*, 2022, vol. 239, pp. 121677.
14. Osintsev K.V. Development of a system for burning coal-water suspension. *Thermal power engineering*, 2014, no. 1, pp. 5–11. (In Russ.)
15. Aziz A. M., Mohamed H., Kania D., Ong H.C., Zainal B.S., Junoh H., Ker P.J., Silitonga A.S. Bioenergy production by integrated microwave-assisted torrefaction and pyrolysis *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, vol. 191, pp. 114097.
16. Kuznetsov G.V., Syrodoy S.V., Gutareva N.Yu., Kostoreva Zh.A., Kostoreva A.A., Nigay N.A. Characteristics and conditions for ignition of bio-coal mixtures based on coal and forest combustible material. *Journal of the Energy Institute*, 2020, vol. 93, pp. 1978–1992.
17. Scales 1000g 0.001g Aczet CY-1003. (In Russ.) Available at: <https://www.totural.ru/catalog/72734096/72734319/> (accessed 1 April 2024).
18. Gvozdyakov D.V., Zenkov A.V., Kaltaev A. Zh. Characteristics of spraying and ignition of coal-water fuels based on lignite and liquid pyrolysis products of wood waste. *Energy*, 2022, vol. 257, pp. 124813.
19. Krainov A.V., Tashlykov A.A., Yukhnov V.E. *Laboratory workshop on the theoretical foundations of heat engineering*. Tomsk, TPU Publ., 2014. 111 p. (In Russ.)
20. Baharmi M., Givechi S. Full title: a novel approach for determining the reliability of sprinkler systems: a case study. *Result in Engineering*, 2023, vol. 17, pp. 100843.

Information about the authors

Dmitriy Yu. Malyshev, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. dmitry.mlv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1048-9466>

Zhanna A. Kostoreva, Cand. Sc., Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. zhanna.kostoreva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0545-9211>

Maxim S. Tamashevich, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. maksimtamashevich@mail.ru

Received: 05.04.2024

Revised: 07.05.2024

Accepted: 16.05.2024

УДК 550.370, 556
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4348
Шифр специальности ВАК: 1.6.9

Оценка возможности поиска подземных вод методом электротомографии по данным численного моделирования в условиях, осложненных многолетнемерзлыми породами (на примере территории восточной части Республики Бурятия)

А.В. Лазурченко✉, Т.С. Шойхонова, М.С. Шкиря, А.Ю. Белова, С.А. Терешкин

Иркутский национальный исследовательский технический университет, Россия, г. Иркутск

✉alazurchenko@geo.istu.edu

Аннотация. Актуальность. Подземные воды являются основным источником производственно-технического водоснабжения горнодобывающих объектов. Геологическое строение исследуемых площадей бывает осложнено различными факторами, которые затрудняют поиск и локализацию подземных вод. В связи с этим часто в комплекс поисково-разведочных работ включают геофизические исследования электроразведочными методами, перед проведением которых необходимо обосновать применение выбранного метода для решения поставленных задач путем выполнения численного моделирования. **Цель:** обосновать применение метода электротомографии на поиск подземных вод с учетом осложняющих факторов в виде многолетнемерзлых пород, таликов и разломной зоны путем численного моделирования. **Объекты:** геологическая среда, представленная породами четвертичной системы и многолетнемерзлыми породами меловых отложений Зазинской межгорной впадины, разломная зона, таликовые зоны. **Методы:** решение прямой задачи электроразведки, решение обратной задачи электроразведки, наземные геофизические исследования методом электротомографии. **Результаты.** На основании выполненного численного моделирования показано, что применение метода электротомографии целесообразно при поиске подземных вод на площади, осложненной различными факторами: многолетнемерзлыми породами, таликами и разломной зоной. По результатам решения прямых и обратных задач электроразведки на примере выполненных в 2020 г. производственных работ в Еравнинском районе Республики Бурятия показано, что электротомографические исследования трехэлектродной установкой с шагом по профилю 5 м, успешно заверенные буровыми работами, позволяют достоверно оконтурить перспективные зоны водопритока. Эти зоны, характеризующиеся низкими значениями удельного электрического сопротивления, на данной площади приурочены к таликовым зонам, питание которых поступает за счет теплового потока с недр земли.

Ключевые слова: численное моделирование, прямая задача электроразведки, обратная задача электроразведки, электротомография, удельное электрическое сопротивление, подземные воды, талики, разломная зона, многолетнемерзлые породы

Для цитирования: Оценка возможности поиска подземных вод методом электротомографии по данным численного моделирования в условиях, осложненных многолетнемерзлыми породами (на примере территории восточной части Республики Бурятия) / А.В. Лазурченко, Т.С. Шойхонова, М.С. Шкиря, А.Ю. Белова, С.А. Терешкин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 81–95. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4348

UDC 550.370, 556

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4348

Evaluation of the possibility of searching for groundwater using electrical resistivity tomography based on the data of numerical modelling in complicated permafrost conditions (the case of the territory in the eastern part of the Republic of Buryatia)

A.V. Lazurchenko✉, T.S. Shoikhonova, M.S. Shkiria, A.Yu. Belova, S.A. Tereshkin

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

✉alazurchenko@geo.istu.edu

Abstract. Relevance. Groundwater is the main source of industrial and technical water supply for mining facilities. The geological structure of the studied areas can be complicated by various factors that make it difficult to search for and localize groundwater. In this regard, electrical geophysical prospecting methods are often included in the complex of prospecting and exploration works, before which it is necessary to justify the application of the chosen method for solving the problems by performing numerical modelling. **Aim.** To substantiate the use of electrical resistivity tomography for the search for groundwater, taking into account complicating factors, including perennially frozen rocks, taliks, and fault zone, by numerical modelling. **Objects.** Geological environment represented by Quaternary system rocks and permafrost rocks of Cretaceous sediments of the Zazinskaya intermontane area, fault zone, talik zones. **Methods.** Solution of the direct problem, solution of the inverse problem, ground geophysical surveys using electrical resistivity tomography. **Results.** Based on the performed numerical modelling, it is shown that the use of electrical resistivity tomography is expedient when searching for groundwater in the area characterized by various factors: permafrost, talik, and a fault zone. Based on the results of solving direct and inverse problems of electrical survey, using field works performed in 2020 in the Eravninsky district of the Republic of Buryatia as an example, it is shown that pole-dipole arrays in electric resistivity survey with electrode distance of 5 m, successfully confirmed by drilling operations, allow us to reliably delineate the potential zones of water inflow. These zones, characterized by low values of electrical resistivity, in this area, are related to talik zones, which are powered by heat flow from the bowels of the earth.

Keywords: numerical experiment, direct problem of electrical survey, inverse problem of electrical survey, electrical resistivity tomography, electrical resistivity, groundwater, talik, fault zone, permafrost rocks

For citation: Lazurchenko A.V., Shoikhonova T.S., Shkiria M.S., Belova A.Yu., Tereshkin S.A. Evaluation of the possibility of searching for groundwater using electrical resistivity tomography based on the data of numerical modelling in complicated permafrost conditions (the case of the territory in the eastern part of the Republic of Buryatia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 81–95. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4348

Введение

В статье рассматривается возможность поиска подземных вод методом электротомографии по данным численного моделирования в условиях, осложненных многолетнемерзлыми породами.

Подземные воды являются одним из основных источников водоснабжения и представляют собой ценный естественный ресурс [1], и потребность в них неоспорима, что обусловлено хозяйственно-питьевыми нуждами человека [2]. Воды технического назначения необходимы для водоснабжения вахтовых поселков, горно-обогатительных комбинатов и других объектов горнодобывающей инфраструктуры. Источниками питания таких вод являются, прежде всего, атмосферные осадки, поверхностные воды, подтоки из других водоносных горизонтов, а также таяние сезонно-талого слоя [3].

Особый интерес вызывают талики, приуроченные к разломным зонам, в связи с наличием постоянного источника питания за счет теплового потока, поступающего из недр земли [4].

Среди всех геофизических методов электрические и электромагнитные методы являются наиболее популярными при разведке подземных вод из-за тесной связи между электропроводностью и некоторыми гидрогеологическими свойствами водоносного горизонта (например, пористостью, глинистостью, минерализацией подземных вод и степенью водонасыщения) [5]. Одним из наиболее известных электроразведочных методов является электротомография, широко применяемая во всем мире при решении различных задач, от промышленных (например, поиск полезных ископаемых) до экологических (мониторинг оползней, деградации

вечной мерзлоты и др.). Его эффективность была успешно подтверждена многочисленными исследованиями [6–13]. Метод электротомографии является подходящим инструментом для исследования распределения удельного сопротивления незамерзших отложений (например, талика и криопэга), а также для изучения и определения положения вечной мерзлоты [14].

Однако перед проведением любого геофизического исследования требуется доказательство целесообразности его применения при решении поставленных задач на рассматриваемом участке работ. Решение прямой задачи позволяет определить, возможно ли обнаружение искомого объекта в текущей геологической ситуации с помощью используемого геофизического метода, а также выбрать оптимальные параметры системы измерений для ее решения, оценить уровень сигнала и разрешающую способность выбранной системы наблюдений [15].

Для априорной модели использовались геологические данные по Еравнинской площади [16] и результаты поисково-оценочных гидрогеологических работ, включавшие в себя электроразведку методами электротомографии, электромагнитных зондирований и вызванной поляризации (ЭМЗ-ВП), а также гидрогеологические исследования и бурение, выполненные в 2020 г. в долине реки Зазы в Еравнинском районе Республики Бурятия. Комплекс работ проводился для обеспечения производственно-технического водоснабжения объектов Озерного ГОКа, находящегося на территории Республики Бурятия, с целью выявления перспективности месторождения напорных подмерзлотных вод межгорного артезианского бассейна р. Зазы [17].

Геологическое описание

Участок исследования расположен в Зазинской межгорной впадине, морфологически представляющей собой линейно вытянутую депрессию, обрамленную невысокими горными хребтами. Структура Зазинской впадины может быть представлена как глубокий грабен в блоке кристаллического фундамента, сопряженного с севера и юга с крупными разломами.

В геологическом строении территории принимают участие пермские, юрские и меловые отложения (рис. 1). Их перекрывают образования неоплейстоцена и отложения голоцена. Интрузивные образования на площади работ представлены пермскими отложениями Бичурского комплекса.

Исследуемая территория находится на южной окраине площади распространения криолитозоны с максимальной мощностью до 200 м.

В гидрогеологическом отношении поисковая площадь входит в состав Зазинского артезианского бассейна, вытянутого в северо-восточном направ-

лении. Гидрогеологические условия бассейна довольно сложные, особенности их формирования связаны с наличием мощной толщи мезозойских отложений в Зазинской впадине, повсеместным распространением многолетнемерзлых пород (ММП), широким развитием разрывных нарушений и тектонически ослабленных зон.

Питание подмерзлотных вод происходит в основном за счет регионального стока из кристаллических пород горного оформления и частично по таликам, приуроченным к разрывным нарушениям. Разгрузка подземных вод осуществляется подземным стоком по зонам региональных разломов и слоям с повышенными коллекторскими свойствами в подрусловые талики. Частично разгрузка происходит в виде наледей на поверхности вблизи зон тектонических разломов.

Таким образом, на формирование подземных вод площади существенное влияние оказывают: сплошное развитие ММП, климат, рельеф и геолого-структурные особенности района.

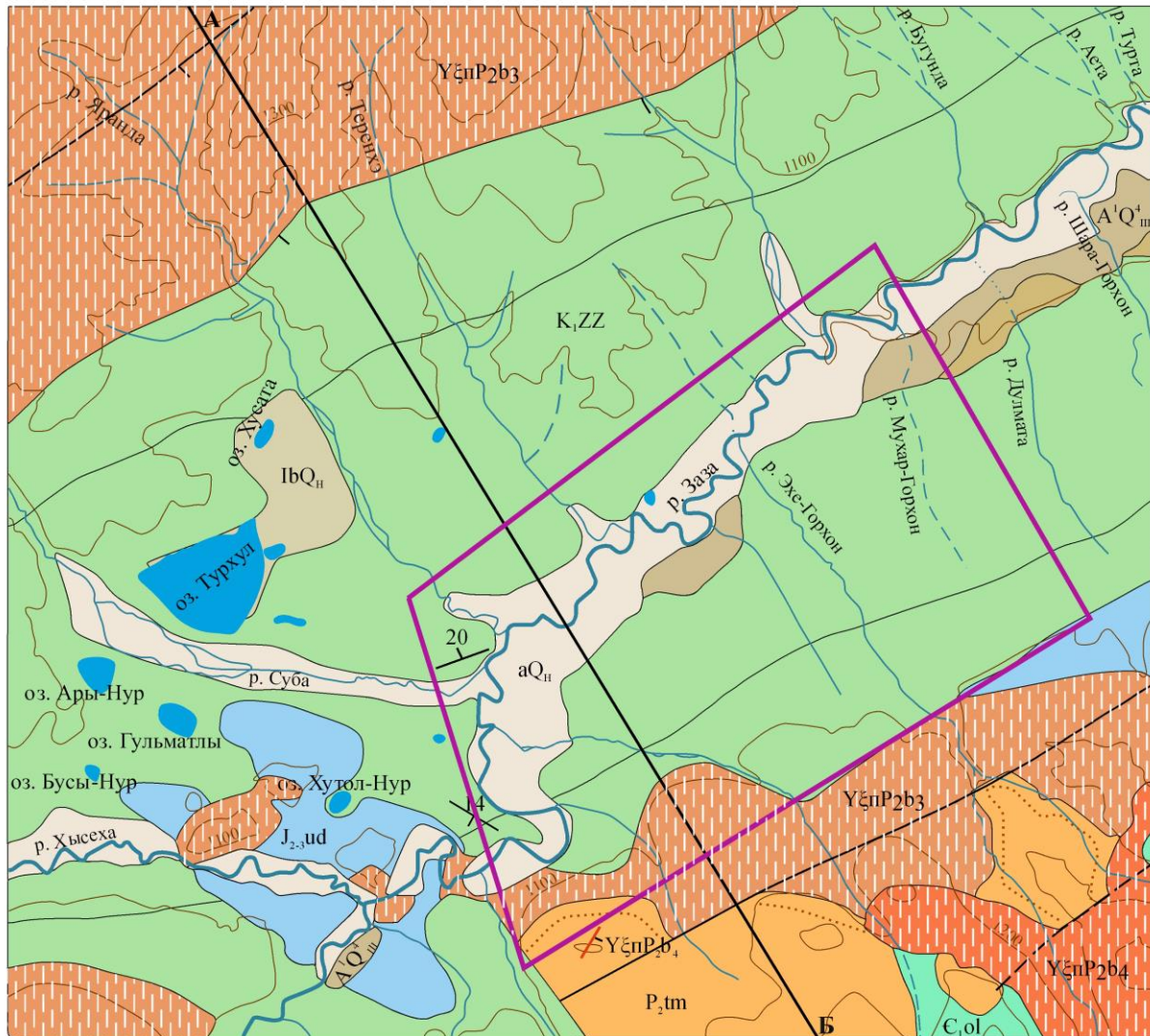
Методы и теория

Связь между геофизическими данными и свойствами недр Земли обеспечивается процессами моделирования, то есть решением прямых и обратных задач [18]. Моделирование необходимо для выбора оптимальной методики производства геофизических исследований и оценки возможности применения данных методов для решения поставленных задач [19].

Сущность моделирования сводится к аппроксимации разведываемых объектов априорными моделями, являющимися телами простой геометрической формы (шар, столб, цилиндр, пласт и др.) или сложной формы с разными контрастностями их физических свойств по сравнению с окружающей средой. Для выбранных моделей выполняется решение прямых задач с помощью численного моделирования [20].

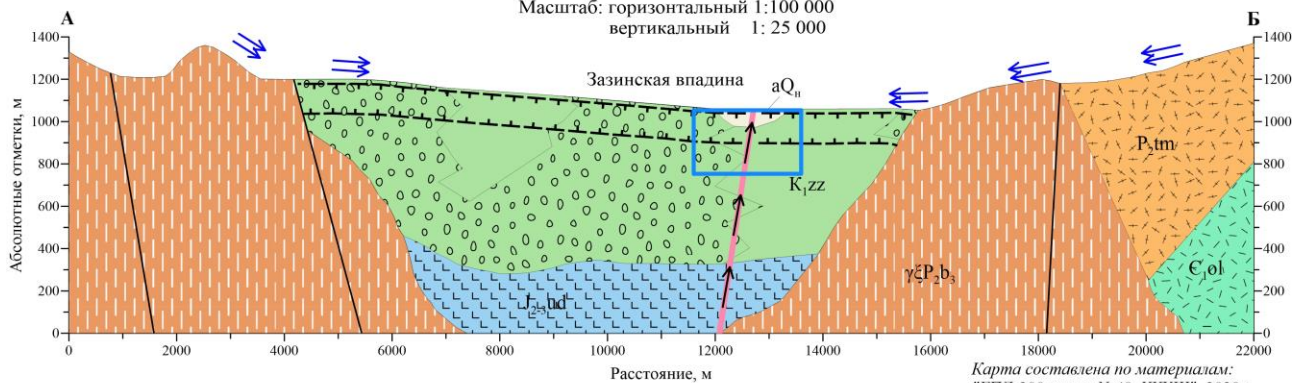
Прямая задача геофизики состоит в определении аномальных параметров физических полей по известным геометрическим характеристикам и физическим свойствам. Верификация моделирования выполняется путем решения обратной задачи (определение геометрических параметров по полученным геофизическим данным) на основе преобразования результатов решения прямой задачи к входным данным программы инверсии и в конечном итоге получения геоэлектрического разреза. Полученные результаты инверсии напрямую сравниваются с исходной моделью [21]. Решение прямой задачи однозначно, в то время как решение обратной задачи, как правило, множественно и неустойчиво [22].

Масштаб 1:100 000



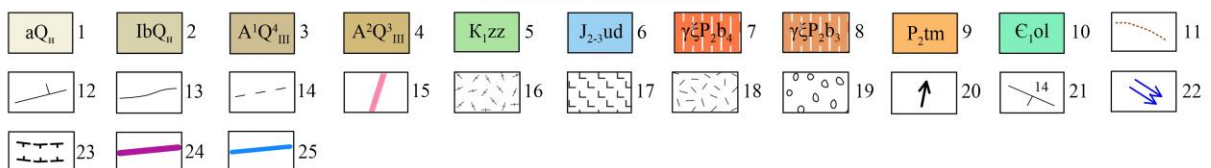
Геологический разрез по линии АБ

Масштаб: горизонтальный 1:100 000
 вертикальный 1: 25 000



Карта составлена по материалам:
 "ТПД-200 листа N-49_XXVIII", 2020 г.
 Условные обозначения 15, 20, 22, 23 и 25
 вынесены Шойхоновой Т.С., 2023 г.

Условные обозначения



Из многообразия геофизических методов в состав поисково-оценочных работ на поиск подземных вод в большинство технических заданий стандартно включена электроразведка методами сопротивлений, основывающимися на дифференциации горных пород по удельному электрическому сопротивлению (УЭС) [23]. Они позволяют надежно картировать обводненные зоны, характеризующиеся пониженными значениями сопротивления.

Электротомография – передовой и широко используемый геофизический метод визуализации недр, применяемый в области гражданского строительства, экологических исследований, гидрологических исследований, разведки полезных ископаемых, а также археологического картирования [24]. Эта технология, объединяющая принципы зондирования и профилирования, позволяет получить наиболее плотную сеть площадных наблюдений и, соответственно, значительно увеличить детальность исследования приповерхностных отложений мощностью до десятков метров в зависимости от используемой установки и характеристик разреза. По результатам измерений этим методом можно получить такие важные характеристики разломных зон, как положение и, предположительно, наклон сместителя, характерные интервалы удельного сопротивления.

При выполнении прямого моделирования применялась комбинация прямой и обратной трехэлектродной установок, а также установка Шлюмберже. Использование прямой и обратной трехэлектродной установки позволяет обеспечить наибольшую глубинность и разрешающую способность среди стандартных установок, совмещая это с помехоустойчивостью и высоким уровнем сигнала. Установка Шлюмберже обладает одинаковой чувствительностью к горизонтальным и вертикальным границам, являясь компромиссом между установками Веннера и дипольной, глубинностью на 10 % большей, чем у Веннера, и средним горизонтальным покрытием [25].

При проведении электротомографии в Республике Бурятия использовалась 16-ти канальная электроразведочная станция «Скала-64» [26]. Применялась прямая трехэлектродная установка с выносным электродом Тх на расстоянии 1 км. Расстояние между электродами было принято в 5 м. Оно выбиралось как наиболее оптимальное для требуемой глубинности исследования и разрешающей способности [27]. Выходное напряжение составило 204 В. Продолжительность импульса тока – 80 мс, паузы – 20 мс.

Рис. 1. Геологическое строение участка работ: 1 – аллювиальные (aQ_n) русловые и пойменные отложения. Галька, пески, валуны; 2 – озерные, озерно-болотные (lbQ_n) пески, суглинки, глины, илы, торфяники, сапропели; 3 – аллювий первой ($a^1Q^{4_{III}}$) террасы рек. Пески, супеси, галечники, валуны; 4 – аллювий второй ($a^2Q^{3_{III}}$) террасы рек. Пески, супеси, галечники, валуны; 5 – Зазинская свита (K_{1zz}). Песчаники, алевролиты, аргиллиты, битуминозные сланцы, мергели, фосфатно-сидеритовые породы. В прибортовых частях впадины – Эндодинская свита (K_{1en}). Конгломераты, конглобрекции, гравелиты; 6 – Удинская свита не расчлененная (J_{2-3ud}). Трахиандезиты, трахиандезиты, трахиты, их туфы, ингимбриты, туффиты, гравелиты, песчаники, алевролиты, аргиллиты; Бичурский комплекс габбро-монокит-гранитовый (7, 8): 7 – четвертая фаза: гранитосиенит-порфиры; 8 – третья фаза (γP_2b_3): граниты и лейкограниты умереннощелочного, местами нормального ряда, граносиениты; 9 – Тамирская свита (P_2tm). Трахириолиты, трахиродациты, их туфы, туфопесчаники, туфоалевролиты; 10 – Олдындинская свита (E_{1ol}). Андезиты, андезибазальты, дациты, риолиты, трахибазальты и их туфы, песчаники, алевролиты, известняки; 11 – зона контактовых роговиков, мощность которой не выдерживается в масштабе карты; Разрывные нарушения (12–15): 12 – сбросы главные достоверные; 13 – второстепенные достоверные; 14 – второстепенные предполагаемые; 15 – разломная зона; литология (16–19): 16 – трахириолиты; 17 – трахиандезитобазальты, трахибазальты; 18 – риолиты; 19 – конгломераты; прочие обозначения (20–25): 20 – тепловой поток; 21 – наклонное залегание слоистости (цифра – угол падения); 22 – региональный сток из кристаллических пород горного обрамления; 23 – зона многолетнемерзлых пород; 24 – граница лицензионного участка; 25 – контур для построения упрощенных геологических моделей

Fig. 1. Geological structure of the exploration area: 1 – alluvial (aQ_n) channel and flood-plain deposits. Pebbles, sands, boulders; 2 – lacustrine, lacustrine-boggy (lbQ_n) sands, loams, clays, silts, peat beds, sapropels; 3 – alluvium of the first ($a^1Q^{4_{III}}$) river terrace. Sands, sandy loams, pebbles, boulders; 4 – alluvium of the second ($a^2Q^{3_{III}}$) river terrace. Sands, sandy loams, pebbles, boulders; 5 – Zazinskaya suite (K_{1zz}). Sandstones, aleurolites, argillites, bituminous shales, marls, phosphate-silerite rocks. In the cutoff parts of the cavity, there is the Endodinskaya suite (K_{1en}). Conglomerates, conglobreccias, gravelstones; 6 – undissected Udinskaya suite (J_{2-3ud}). Trachyandesitebasalts, trachyandesites, trachytes, their tuffs, ingimbrites, tuffites, gritstones, sandstones, aleurolites, argillites; Bichurskiy complex gabbro-monocyte-granite (7, 8): 7 – fourth phase: granitosyenite-porphyr; 8 – third phase (γP_2b_3): granites and leucogranites of a moderately alkaline, sometimes normal line, granosyenites; 9 – Tamirskaya suite (P_2tm). Trachyrhyolites, trachyrodacites, their tuffs, tuff sandstones, tuff aleurolites; 10 – Oldyndinskaya suite (E_{1ol}). Andesites, andesibasalts, dacites, rhyolites, trachybasalts and their tuffs, sandstones, aleurolites, limestones; 11 – zone of contact hornfels, the thickness of which is not maintained on the scale of the map; fractures (12–15): 12 – main reliable faults; 13 – minor reliable faults; 14 – minor supposed faults; 15 – fault zone; lithology (16–19): 16 – trachyrhyolites; 17 – trachyandesitebasalts, trachybasalts; 18 – rhyolites; 19 – conglomerates; other designations (20–25): 20 – heat flow; 21 – oblique bedding (number – dip angle); 22 – regional runoff from crystalline rocks of the mountain margins; 23 – permafrost zone; 24 – lease boundary; 25 – contour for making simplified geological models

Результаты и их обсуждение

На первом этапе решения прямых задач электроразведки были составлены две упрощенные геоэлектрические модели. За основу формирования упрощенных моделей был взят опорный геологический профиль и результаты ранее проведенных работ на Еравнинской площади. Модели состоят из двух слоев: первый слой – меловые отложения, сложенные переслаиванием аргиллитов и алевролитов со значениями сопротивления 200 Ом·м, и второй слой – перекрывающие их породы четвертичной системы, представленные гравийно-галечными отложениями со значениями сопротивления 1000 Ом·м (рис. 2).

Модель А осложнена сплошными ММП, которые делятся на два температурных режима: низкотемпературная мерзлота (температура которой близка к $-2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ с сопротивлением 1500 Ом·м) и высокотемпературная (температура которой близка к $0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ с сопротивлением 800 Ом·м). Модель В осложнена прерывистыми ММП, имеющими значения УЭС 1500 Ом·м.

Перед проведением моделирования требуется обоснование параметров удельного электрического сопротивления (УЭС), заданных для искоемых объектов [28]. В данном исследовании такими объек-

тами являются разломная зона и талики. Их значения сопротивления, используемые в моделях, задавались на основе расчетов зависимости Арчи–Дахнова [29, 30].

По гидрогеологическим данным минерализация подземных вод исследуемой территории составляет 0,6–0,7 г/л [31]. УЭС воды может быть оценено по формуле [32]:

$$\rho_{\text{в}} = 8.4/M,$$

где M – минерализации воды (г/л). Диапазон сопротивления подземных вод равен 10–15 Ом·м. Далее, воспользовавшись формулой Арчи–Дахнова, было рассчитано УЭС водонасыщенных пород:

$$\rho_{\text{в.п}} = P_{\text{п}}\rho_{\text{в}}$$

$$P_{\text{п}} = ak_{\text{п}}^{-m},$$

где $\rho_{\text{в.п}}$ – УЭС водовмещающей породы; $\rho_{\text{в}}$ – УЭС воды; $P_{\text{п}}$ – параметр пористости; a – «литологический» коэффициент, изменяющийся от 0,8 до 1; $k_{\text{п}}$ – коэффициент пористости (для песчаников равен 0,5); m – коэффициент цементации, зависящий от извилистости пор и принимающий значения от 1,3 до 3 (для песков и рыхлых песчаников $m=1,3$, для сильно сцементированных пород $m=3$).

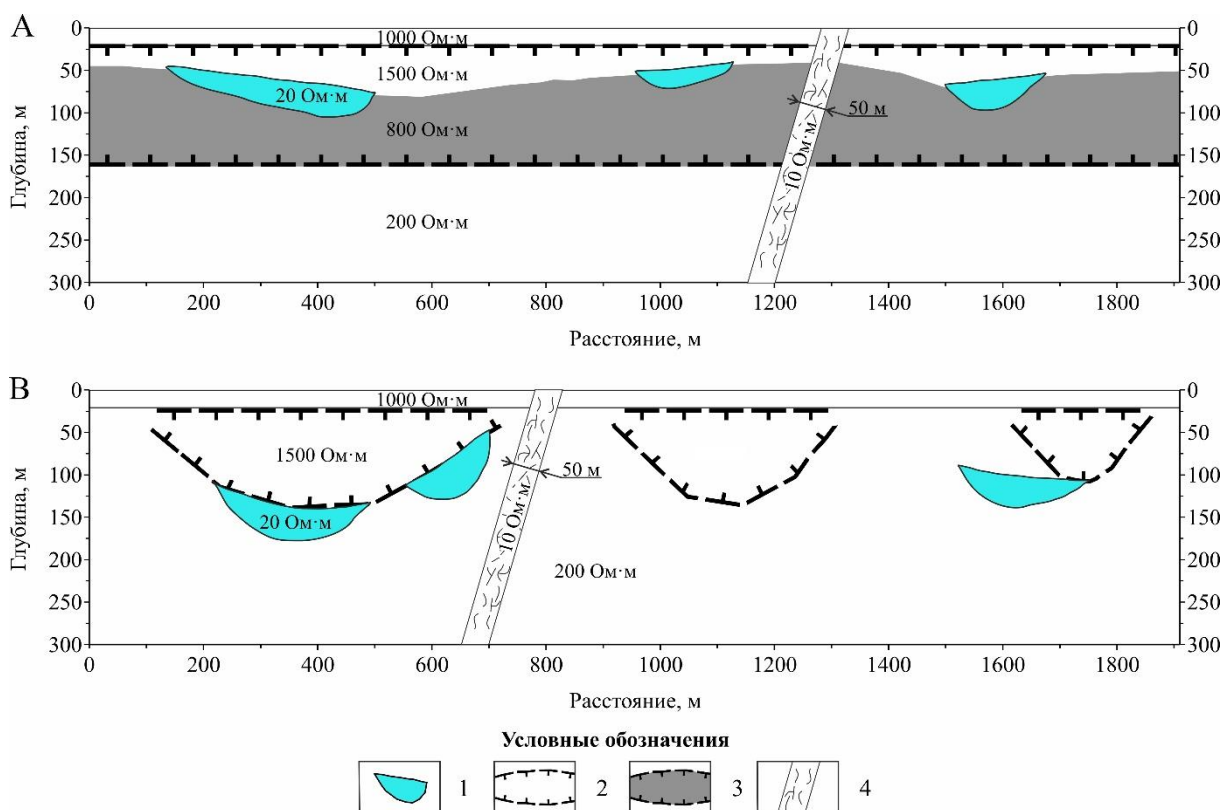


Рис. 2. Геоэлектрические модели со сплошной мерзлотой (А) и с прерывистой мерзлотой (В): 1 – таликовая зона; 2 – высокотемпературные ММП; 3 – низкотемпературные ММП; 4 – разломная зона

Fig. 2. Geoelectric models with continuous permafrost (A) and discontinuous permafrost (B): 1 – talik zone; 2 – high-temperature permafrost; 3 – low-temperature permafrost; 4 – fault zone

Приняв коэффициент пористости, равным 0,8 [33], было рассчитано УЭС водовмещающей породы. Полученные значения сопротивления, 10 Ом·м для разлома и 20 Ом·м для таликов, были использованы при последующих расчетах.

Численное моделирование выполнялось в программном обеспечении ZondRes2D [34]. Все расчеты проводились для двух типов электроразведочных установок: совмещенной прямой и обратной трехэлектродной и установки Шлюмберже. В параметрах геометрии установки задавались: количество электродов, равное 64, и сдвиг электроразведочной косы на 32 электрода. Шаг между пикетами был равен 5 и 10 м, и число сдвигов, равное 10 или 4 в зависимости от шага. Инверсия для комбинации прямой и обратной трехэлектродной установки с шагом 5 м выполнялась до глубины 150 м и для шага 10 м – до глубины 200 м. Глубинность инверсии при установке Шлюмберже с шагом 5 и 10 м составила 105 и 165 м соответственно.

К факторам, осложняющим модель, относятся: изменение геометрии объектов, в частности мощность таликов, с вариативностью 20–30, 40–50 и 80–90 м; наличие или отсутствие разломной зоны и ее угол наклона; вариативность значений УЭС ММП. Всего применялось три варианта величин значений УЭС в зависимости от температурного режима ММП (таблица): вариант № 1 – значения по априорным данным, полученным в результате полевых наблюдений; варианты № 2, 3 – теоретически заданные значения для моделирования. Такой широкий диапазон значений сопротивления обусловлен температурой, наличием льда, а также геологической обстановкой [35]. Связь между температурными режимами и значениями УЭС объясняется тем, что для высокотемпературных многолетнемерзлых толщ характерны пониженные значения УЭС, и наоборот [36]. Для данной площади характерны значения 0,4 °С для высоких температур и, следовательно, для более низких –2,5 °С.

Таблица. Значения сопротивления для разных температурных режимов ММП

Table. Resistivity values for different temperature regimes of permafrost

Вариант Variant	Значения сопротивления высокотемпературной толщи ММП Resistivity values of the high-temperature per- mafrost	Значения сопротивления низкотемпературной толщи ММП Resistivity values of the low-temperature perma- frost
	Ом·м/ohm·m	
1	800	1500
2	2400	4500
3	8000	15000

Всего было построено порядка 70 моделей с различными комбинациями параметров сопротивления и осложняющих факторов (например, модель со сплошной мерзлотой, наличием разломной зоны, таликами мощностью 80–90 м и значениями УЭС 2400 и 4500 Ом·м). Среднеквадратическое отклонение между синтетическими данными и данными, полученными по результатам моделирования, для обеих моделей составило 0,5 %.

На основе результатов решения прямой задачи электроразведки была выполнена верификация полученных данных путем решения обратной задачи электроразведки и сделаны четыре блока выводов.

Первый рассматриваемый блок выводов связан со значениями УЭС ММП. Одной из наших задач являлось дифференцирование ММП по температурам. Для модели В толщина ММП была рассчитана на два равных по мощности слоя с вариантами УЭС № 1 и № 2. Шаг между электродами был равен 5 и 10 м. После проведения численных расчетов для обеих установок было выявлено, что определить наличие разнотемпературных ММП не является возможным. Это связано с недостаточной чувствительностью метода для расчленения ММП по температуре в данной геологической ситуации.

Следующей задачей являлось рассмотрение влияния значений УЭС на результирующие разрезы. При моделировании использовались обе модели – А и В – с тремя вариантами значений сопротивления и с шагом между электродами 5 и 10 м. На рис. 3 представлены результаты моделирования трехэлектродной установки с шагом между электродами 10 м и вариантами значений сопротивления № 1 и № 2 для модели А. Видно, что на разрезах с низкими значениями УЭС для варианта № 1 (рис. 3, а, б) сплошная мерзлота прослеживается непрерывно, что соответствует заданной модели. В то время как для варианта № 2 с более высокими значениями УЭС (рис. 3, в, д) мерзлая толща в местах с небольшой мощностью прерывается. Вероятнее всего, при расположении высокоомного объекта между двумя объектами с более низкими значениями УЭС сплошная мерзлота выделяется как прерывистая, что не соответствует заданной геологической ситуации. Такая ситуация может привести к неверному истолкованию результатов при интерпретации данных (например, ложное предположение о наличии разлома).

Следующий блок выводов связан с таликовыми зонами. Основными задачами являлись оценка возможности определения наличия таликов, их положения по глубине, а также мощности. Для выполнения численного моделирования, как и в предыдущем блоке, использовались две модели – А и В. Моделирование производилось для двух установок с шагом между электродами 5 и 10 м. В результате было

установлено, что кровля таликовых зон отбивается надежно при сплошной мерзлоте. А при расположении таликов под прерывистой мерзлотой определение их наличия затруднительно. Надежное определение мощности таликов по результатам решения

обратной задачи электроразведки не является возможным. Однако при увеличении их мощности низкоомная область аномалии таликовых зон значительно расширяется, при этом зависимость от значений УЭС и мощности толщи ММП отсутствует.

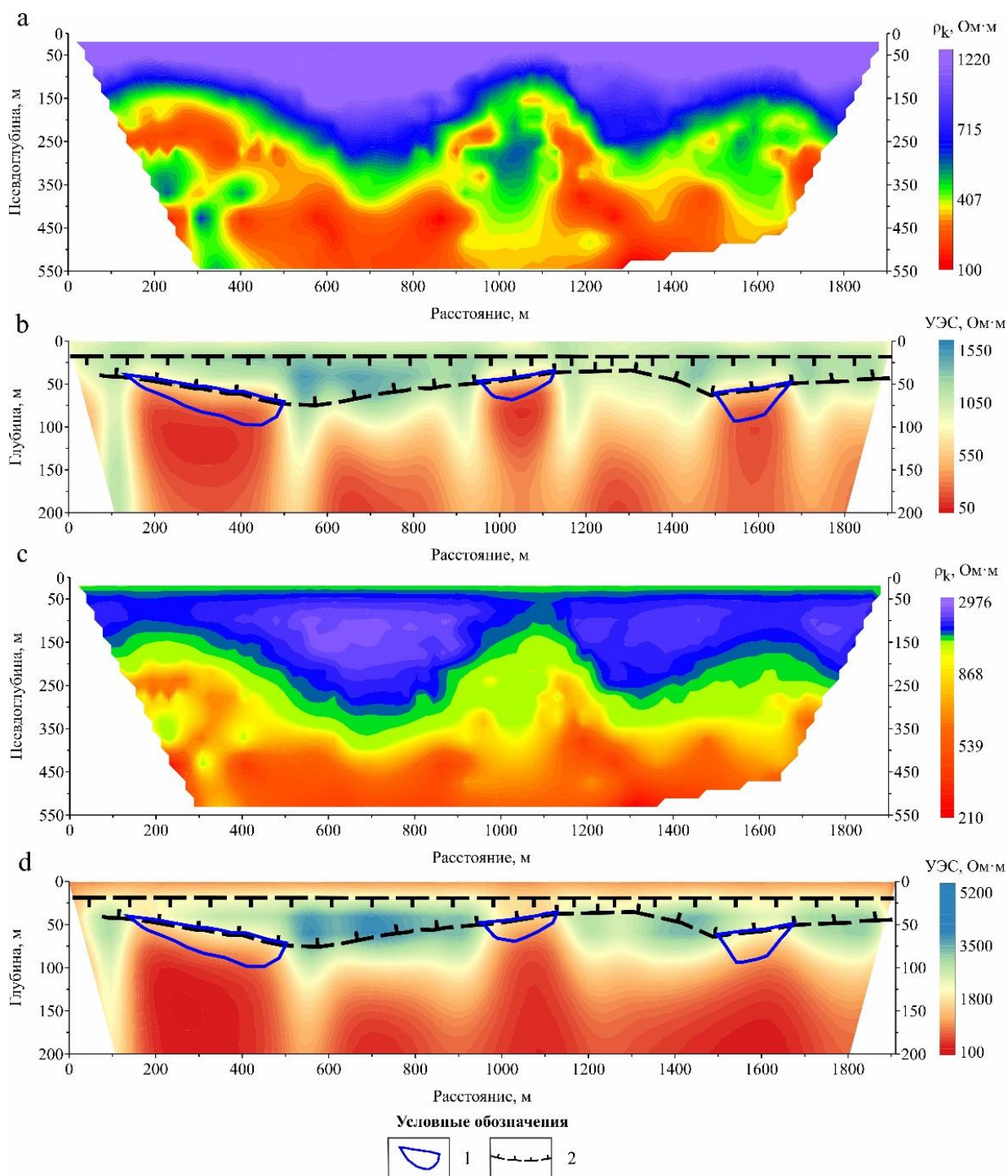


Рис. 3. Результаты решения прямой и обратной задачи электроразведки для трехэлектродной установки с шагом 10 м и варианта значений сопротивления № 1 (а и b соответственно), варианта № 2 (с и d соответственно) для модели А: 1 – контур таликовых зон; 2 – зона ММП

Fig. 3. Results of solving the direct and inverse problems of electrical survey for a pole-dipole array with electrode distance of 10 m and resistivity values variant no. 1 (a and b respectively), variant – no. 2 (c and d respectively) for model A: 1 – contour of talik zones; 2 – permafrost zone

В качестве примера представлены результаты решения прямых и обратных задач электроразведки для трехэлектродной установки с шагом между электродами 10 м для модели А (рис. 4). При численном моделировании рассматривалось изменение мощности таликов от 20–30 м (рис. 4, а, б) до 80–90 м (рис. 4, с, д). На рисунках видно, что при мощности таликов 80–90 м низкоомная аномалия таликовых зон больше, чем при 20–30 м.

В третьем блоке выводов рассматривалась возможность определения наличия или отсутствия разломной зоны и ее угол наклона. Численное мо-

делирование моделей А и В выполнялось для обеих установок с шагом между электродами 5 и 10 м. При моделировании с учетом осложняющих факторов, описанных выше, в большинстве моделей использовался угол наклона разломной зоны от дневной поверхности около 80°. Для сравнения некоторые модели были рассчитаны также с углом 45°. Результаты решения как прямых, так и обратных задач электроразведки показали, что метод электротомографии уверенно определяет наличие разломной зоны, но угол наклона достоверно определить затруднительно.

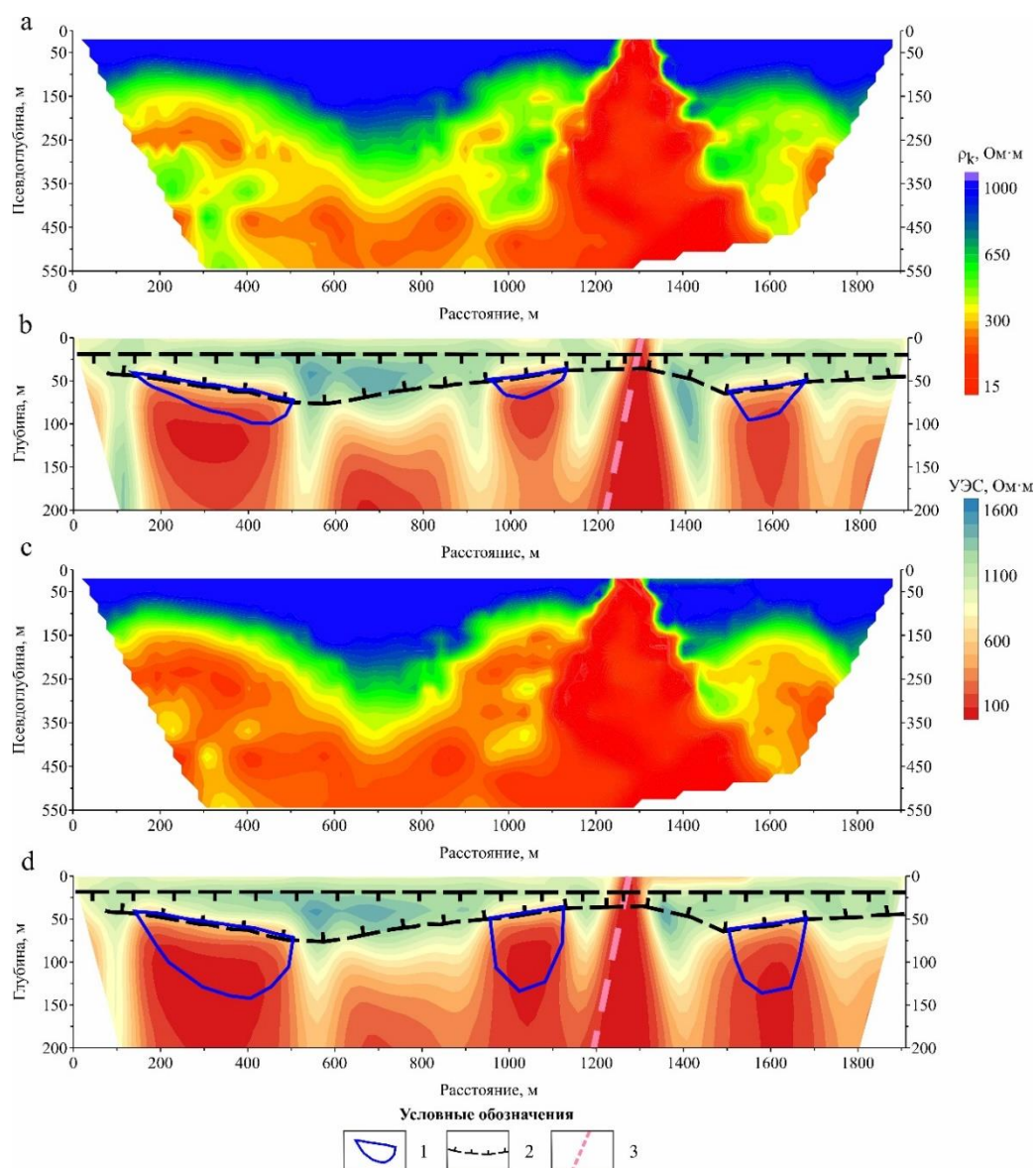


Рис. 4. Результаты решения прямой и обратной задачи электроразведки для трехэлектродной установки с шагом 10 м и варианта значений сопротивления № 1 с мощностью таликов 20–30 м (а и б соответственно) и 80–90 м (с и д соответственно) для модели А с наличием разломной зоны: 1 – контур таликовых зон; 2 – зона ММП; 3 – разломная зона

Fig. 4. Results of solving the direct and inverse problems of electrical survey for a pole-dipole array with electrode distance of 10 m and resistivity value variant no. 1 with a talik thickness of 20–30 m (a and b respectively) and 80–90 m (c and d respectively) for model A with a fault zone: 1 – contour of talik zones; 2 – permafrost zone; 3 – fault zone

В заключительном блоке выводов рассматривались задачи определения оптимальной геометрии установки. После проведения моделирования с изменением различных параметров установок, а также внесения различных осложняющих факторов, было выявлено влияние геометрии установки на результаты инверсии. При использовании комбинации прямой и обратной трехэлектродной установки на результатах решения обратной задачи электроразведки модели А возникают «затяжки» (в данном контексте подразумеваются некоторые высокоомные субвертикальные структуры, оконтуривающие таликовые зоны) (рис. 5), и при интерпретации полученных разрезов данный факт необходимо учитывать. При моделировании установки

Шлюмберже таких структур не возникает. Влияние шага между электродами также необходимо учитывать, так как при его уменьшении «затяжки» выражены менее контрастно.

В 2020 г. в долине р. Зазы проводились наземные геофизические работы методом электротомографии с целью поиска подземных вод для обеспечения производственно-технического водоснабжения объектов Озерного ГОКа.

При электротомографических измерениях использовалась прямая трехэлектродная установка с выносным электродом Тх на 1 км и с шагом между электродами 5 м. Тип установки и расстояние между электродами выбирались исходя из результатов предварительного численного моделирования.

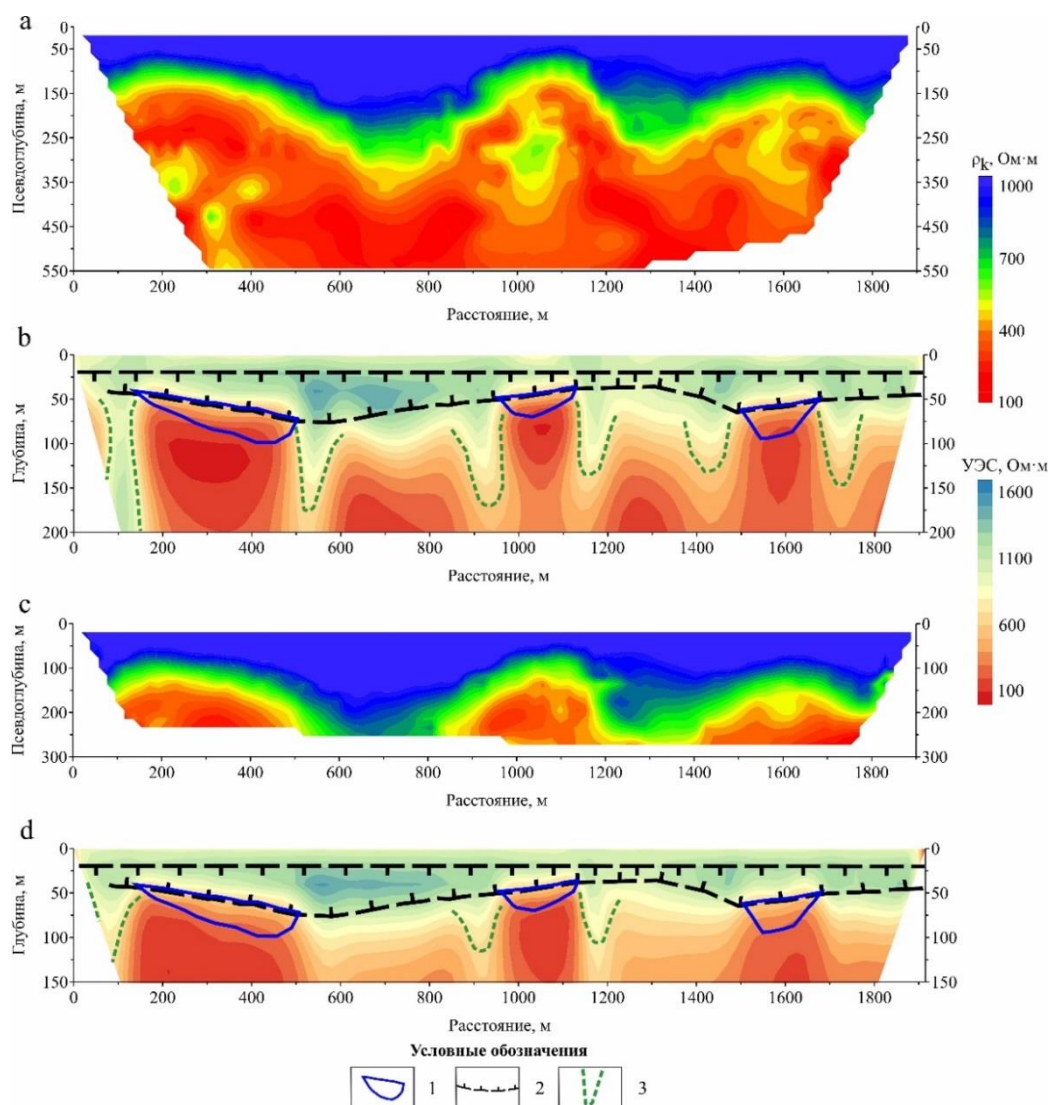


Рис. 5. Результаты решения прямой и обратной задачи электроразведки для трехэлектродной установки с шагом 5 м (а и b соответственно) и 10 м (с и d соответственно) для модели А: 1 – контур таликовых зон; 2 – зона ММП; 3 – высокоомные субвертикальные структуры, оконтуривающие таликовые зоны

Fig. 5. Results of solving the direct and inverse problems of electrical survey for a pole-dipole array with electrode distance of 5 m (a and b respectively) and 10 m (c and d respectively) for model A: 1 – contour of talik zones; 2 – permafrost zone; 3 – high-resistivity subvertical structures outlining the talik zones

На рис. 6 представлены: разрез кажущегося сопротивления (рис. 6, а), полученный по результатам съемки методом электротомографии; разрезы по УЭС, полученные в результате решения одномерной (рис. 6, б) и двумерной (рис. 6, в) обратных задач электроразведки; схематический геологический разрез, построенный по данным бурения (рис. 6, д), по одному из профилей на участке работ.

По результатам решения обратной двумерной задачи электроразведки на разрезах выделен высокоомный контур зоны ММП мощностью 20–30 м, относящийся к сплошному типу распространения мерзлоты. Также были оконтурены зоны низких значений УЭС, предположительно, являющиеся таликами. По зонам таликов выбирались места заложения скважин и в результате буровых работ был выявлен водоносный горизонт на интервале глубин от 74 до 95 м.

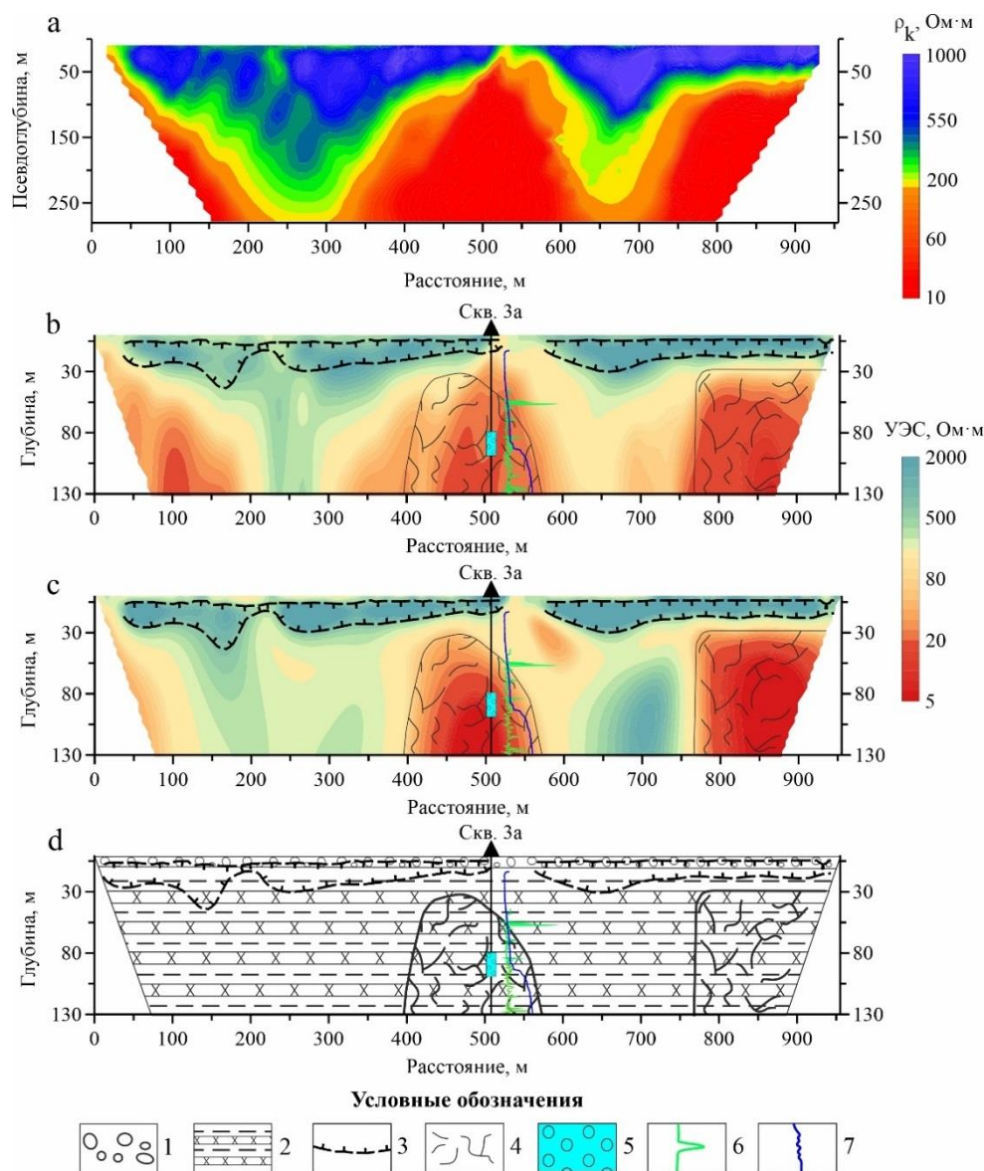


Рис. 6. Разрезы по профилю № 5: а) по параметру кажущегося сопротивления; б) по параметру УЭС на основе решения одномерной обратной задачи электроразведки; в) по параметру УЭС на основе решения двумерной обратной задачи электроразведки; д) схематический геологический разрез, составленный по данным бурения. 1 – валунно-галечные отложения; 2 – переслаивание аргиллитов и алевролитов; 3 – зона ММП; 4 – зона трещиноватости; 5 – обводненный интервал; 6 – кривая каротажа сопротивления; 7 – кривая термометрии

Fig. 6. Sections along profile no. 5: а) by the apparent resistivity parameter; б) by the electrical resistivity parameter based on the solution of a one-dimensional inverse problem of electrical survey; в) by the electrical resistivity parameter based on the solution of a two-dimensional inverse problem of electrical survey; д) schematic geological section based on drilling data. 1 – boulder-pebble deposits; 2 – interbedding of argillites and aleurolite; 3 – permafrost zone; 4 – fracture zone; 5 – watering interval; 6 – electrical resistivity logging curve; 7 – thermometry curve

Заключение

По результатам выполненного численного моделирования были сделаны выводы о возможности применения метода электротомографии на поиск подземных вод с учетом осложняющих факторов. Каждый фактор по отдельности был рассмотрен на основе двух упрощенных геоэлектрических моделей. Так, было установлено, что многолетнемерзлая толща не может быть надежно дифференцирована по температурам из-за их малого контраста. По оценке возможности определения наличия таликов, их положения по глубине, а также мощности, был сделан вывод о том, что кровля таликовых зон отбивается надежно при сплошной мерзлоте, в то время как под прерывистой мерзлотой определение их наличия затруднительно. Надежное определение мощности таликов по результатам решения обратной задачи электроразведки не является возможным. Также результаты решения как прямых, так и обратных задач электроразведки показали, что метод электротомографии уверенно определяет наличие разломной зоны, но угол наклона достоверно определить затруднительно.

Таким образом, выполненное численное моделирование показало, что для картирования подземных вод в данной геологической обстановке рекомендуется применение метода электротомографии с шагом по профилю 5 м. При необходимости достижения большей глубины исследований межэлектродное расстояние может быть увеличено до 10 м.

Результаты наземных геофизических работ 2020 г. в долине р. Заы показали эффективность применения электротомографических исследований прямой трехэлектродной установкой с шагом между электродами 5 м на поиск подземных вод при наличии осложняющих геологических факторов в виде многолетнемерзлых пород, таликов и разломной зоны. Путем решения одномерной и двумерной обратных задач электроразведки были оконтурены перспективные на водопоявление зоны, характеризующиеся низкими значениями УЭС, которые были успешно заверены буровыми работами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electrical resistivity tomography for delineating groundwater potential zones in fractured metasedimentary rocks, Lesser Himalayas, Pakistan / M. Farooq, U.B. Nisar, S. Khan, T. Jalees, M.R. Mughal, L. Ali, T. Ahmed // *Journal of Earth System Science*. – 2022. – Vol. 131. – № 2. – P. 1–14.
2. Kumari A., Kumar D., Warwade. P. Application of multi-criteria decision making (MCDM) and electrical resistivity tomography (ERT) techniques for identification of groundwater recharge zone(s) in granitic hard rock aquifer // *Journal of Earth System Science*. – 2021. – Vol. 130. – № 81. – P. 1–17.
3. Сидорова Л.П., Низамова А.Ф. Подземные воды – важнейший регулятор пресной воды. – Екатеринбург: УрФУ, 2016. – 146 с.
4. Романовский Н.Н. Талики в области многолетнемерзлых пород и схема их подразделения // *Вестник Московского университета. Серия геол.* – 1972. – № 1. – С. 23–34.
5. Goldman M., Neubauer F.M. Groundwater exploration using integrated geophysical techniques // *Surveys in geophysics*. – 1994. – Vol. 15. – P. 331–361.
6. Электротомография на отработанных россыпных месторождениях золота / П.С. Осипова, В.В. Оленченко, А.С. Калганов, А.В. Чекрызов // *Инженерная и рудная геофизика 2022: Сборник материалов 18-ой научно-практ. конф. и выставки.* – Геленджик, 05–08 сентября 2022. – М.: ООО «ЕАГЕ ГЕОМОДЕЛЬ», 2022. – С. 406–410.
7. 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. 1–16.
8. Distribution and degradation processes of isolated permafrost near buried oil pipelines by means of electrical resistivity tomography and ground temperature monitoring: a case study of Da Xing'anling Mountains, Northeast China / G. Wu, G. Li, Y. Cao, D. Chen, S. Qi, F. Wang, K. Gao, Q. Du, X. Wang, H. Jing, Z. Zhang // *Remote Sensing*. – 2023. – Vol. 15. – № 3. – P. 1–24.
9. Hydrological connectivity in a permafrost tundra landscape near Vorkuta, North-European Arctic Russia / N. Tananaev, V. Isaev, D. Sergeev, P. Kotov, O. Komarov // *Hydrology*. – 2021. – Vol. 8. – № 3. – P. 1–15.
10. Electrical resistivity tomography applied to geologic, hydrogeologic, and engineering investigations at a former waste-disposal site / J.E. Chambers, O. Kuras, P.I. Meldrum, R.D. Ogilvy, J. Hollands // *Geophysics*. – 2006. – Vol. 71. – № 6. – P. B231–B239.
11. Saad R., Nawawi M.N.M., Mohamad E.T. Groundwater detection in alluvium using 2-D electrical resistivity tomography (ERT) // *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*. – 2012. – Vol. 17. – P. 369–376.
12. Noel M., Xu B. Archaeological investigation by electrical resistivity tomography: a preliminary study // *Geophysical Journal International*. – 1991. – Vol. 107. – № 1. – P. 95–102.
13. Alshehri F., Abdelrahman K. Groundwater resources exploration of Harrat Khaybar area, northwest Saudi Arabia, using electrical resistivity tomography // *Journal of King Saud University-Science*. – 2021. – Vol. 33. – № 5. – P. 1–7.
14. Exploring the capabilities of electrical resistivity tomography to study subsea permafrost / M. Arboleda-Zapata, M. Angelopoulos, P.P. Overduin, G. Grosse, B.M. Jones, J. Tronicke // *The Cryosphere*. – 2022. – Vol. 16. – № 10. – P. 1–34.
15. Никитин А.А., Хмелевской В.К. Комплексирование геофизических методов. 2-е изд. испр. и доп. – М.: ВНИИгеосистем, 2012. – 346 с.
16. Плотов В.С. ГДП-200 листа N-49-XXVIII (Еравнинская площадь). – Улан-Удэ: ГИН СО РАН БФ ФБУ «ТФГИ по СФО», 2013. – 460 с.

17. Роль электротомографии и электромагнитных зондирований в поисковооценочных работах для водоснабжения Озерного ГОКа / М.С. Шкиря, П.С. Бадминов, С.А. Терешкин, А.С. Башкеев, Ю.А. Давыденко // Разведка и охрана недр. – 2021. – № 12. – С. 26–34.
18. Pace F., Santilano A., Godio A. A review of geophysical modeling based on particle swarm optimization // *Surveys in Geophysics*. – 2021. – Vol. 42. – № 3. – P. 505–549.
19. Моделирование данных сейсмотомографии и электротомографии для песчано-глинистого разреза с наличием приповерхностных скоплений газа / Н.В. Куликова, С.М. Данильев, Н.Н. Ефимова, А.И. Куликов // Мониторинг. Наука и технологии. – 2020. – № 2 (44). – С. 26–30.
20. Шеин А.Н., Потапов В.В. Математическое моделирование в разведочной геофизике. – Чита: ЗабГУ, 2017. – 125 с.
21. Обзор артефактов инверсии данных электротомографии для антропогенных форм рельефа при геотехническом мониторинге / П.А. Казначеев, Р.А. Жостков, Д.А. Ушаков, И.Н. Модин, М.К. Турарова // Изучение опасных природных процессов и геотехнический мониторинг при инженерных изысканиях: Мат-лы Общеросс. научно-практ. конф. – М., 15 марта 2021. – М.: Геомаркетинг, 2021. – С. 145–152.
22. Новиков П.В. Решение прямых и обратных задач электромагнитных зондирований на персональном компьютере. – М.: МГРИ, 2019. – 44 с.
23. Шапаренко И.О., Суродина И.В., Неведрова Н.Н. Трёхмерное моделирование для обоснования результатов электротомографии // Труды Международной конференции «Вычислительная математика и математическая геофизика». – Новосибирск: ИВМиМГ СО РАН, 2018. – С. 401–406.
24. A review of electrical resistivity tomography applications in underground imaging and object detection / J.D. Ducut, M. Alipio, P.J. Go, R. Concepcion II, R.R. Vicerra, A. Bandala, E. Dadios // *Displays*. – 2022. – Vol. 73. – P. 102208.
25. Электротомография: аппаратура, методика и опыт применения / Е.В. Балков, Г.Л. Панин, Ю.А. Манштейн, А.К. Манштейн, В.А. Белобородов // Геофизика. – 2012. – № 6. – С. 54–63.
26. Скала 64K15E // Официальный сайт Конструкторского Бюро Электрометрии. – 2023. URL: <https://kbelectrometry.ru/catalog/skala-64k15/> (дата обращения 09.07.2023).
27. Ostrowski S., Lasocki M., Pacanowski G. Electrical resistivity tomography as a tool in geological mapping // 72nd EAGE Conference and Exhibition incorporating SPE EUROPEC. – Barcelona: European Association of Geoscientists & Engineers, 2010. – P. 1–5.
28. Вахромеев Г.С., Давыденко А.Ю. Моделирование в разведочной геофизике. – М.: Недра, 1987. – 192 с.
29. Дахнов В.Н. Геофизические методы определения коллекторских свойств и нефтегазонасыщения горных пород. – М.: Недра, 1975. – 343 с.
30. Archie G.E. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics // *Transactions of the AIME*. – 1942. – Vol. 146. – № 01. – P. 54–62.
31. Пиннекер Е.В., Писарский Б.И., Шенькман Б.М. Естественные ресурсы подземных вод юга Восточной Сибири. – Новосибирск: Наука, 1976. – 125 с.
32. Хмелевской В.К. Геофизические методы исследования земной коры. Кн. 2.: региональная, разведочная, инженерная и экологическая геофизика. – Дубна: Международный университет природы, общества и человека «Дубна», 1999. – 184 с.
33. Геологические, гидрогеологические и инженерно-геологические условия территории листов №-48-137-А, Б: отчет о геолого-гидрогеологической и инженерно-геологической съемках масштаба 1:50000 в 1961–1964 гг. в 3х т. / Л.А. Сироткин, Б.Л. Шурыгин, Б.М. Шенькман, М.И. Серебренников, В.К. Васильева. – Иркутск: Академия наук СССР СО ИЗК, 1964. – Т. 1. – 900 с.
34. Программа ZondRes2d // Zond Software. – 2023. URL: <http://zond-geo.com/software/resistivity-imaging-ves/zondres2d/> (дата обращения 10.07.2023).
35. Об электропроводности многолетнемерзлых горных пород / В.Н. Захаренко, Ю.К. Краковецкий, В.П. Парначев, Л.Н. Попов // Вестник Томского государственного университета. – 2012. – № 359. – С. 182–187.
36. Ефремова Д.Н., Оленченко В.В., Гораявчева А.А. Двумерная геоэлектрическая модель широтной зональности многолетнемерзлых толщ // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2018. – Т. 3. – С. 102–107.

Информация об авторах

Антон Витальевич Лазурченко, инженер департамента геофизики «Сибирской Школы Геонаук» Иркутского национального исследовательского технического университета, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83. alazurchenko@geo.istu.edu, <https://orcid.org/0009-0000-2806-1954>

Туяна Сергеевна Шойхонова, инженер-исследователь департамента геофизики «Сибирской Школы Геонаук» Иркутского национального исследовательского технического университета, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83. tshoikhonova@geo.istu.edu, <https://orcid.org/0009-0007-1641-6085>

Михаил Сергеевич Шкиря, младший научный сотрудник департамента геофизики «Сибирской Школы Геонаук» Иркутского национального исследовательского технического университета, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83. mshkiria@geo.istu.edu, <https://orcid.org/0000-0003-1570-0002>

Анастасия Юрьевна Белова, младший научный сотрудник департамента геофизики «Сибирской Школы Геонаук» Иркутского национального исследовательского технического университета, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83. abelova@geo.istu.edu, <https://orcid.org/0000-0002-7015-6049>

Станислав Андреевич Терешкин, младший научный сотрудник департамента геофизики «Сибирской Школы Геонаук» Иркутского национального исследовательского технического университета, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83. stereshkin@geo.istu.edu, <https://orcid.org/0000-0002-8828-9771>

Поступила: 08.08.2023

Прошла рецензирование: 12.09.2023

Принята к публикации: 23.05.2024

REFERENCES

1. Farooq M., Nisar U.B., Khan S., Jalees T., Mughal M.R., Ali L., Ahmed T. Electrical resistivity tomography for delineating groundwater potential zones in fractured metasedimentary rocks, Lesser Himalayas, Pakistan. *Journal of Earth System Science*, 2022, vol. 131, no. 2, pp. 1–14.
2. Kumari A., Kumar D., Warwade. P. Application of multi-criteria decision making (MCDM) and electrical resistivity tomography (ERT) techniques for identification of groundwater recharge zone(s) in granitic hard rock aquifer. *Journal of Earth System Science*, 2021, vol. 130, no. 81, pp. 1–17.
3. Sidorova L.P., Nizamova A.F. *Groundwater is the most important regulator of fresh water*. Yekaterinburg, UrFU Publ., 2016. 146 p. (In Russ.)
4. Romanovskiy N.N. Talik in the area of permafrost and the scheme of their subdivision. *Bulletin of Moscow University. Series geol*, 1972, no. 1, pp. 23–34. (In Russ.)
5. Goldman M., Neubauer F.M. Groundwater exploration using integrated geophysical techniques. *Surveys in geophysics*, 1994, vol. 15, pp. 331–361.
6. Osipova P.S., Olenchenko V.V., Kalganov A.S., Chekryzhov A.V. Electrical resistivity tomography at worked-out alluvial gold deposits. *Engineering and ore geophysics 2022. Collection of materials of the 18th scientific and practical conference and exhibition*. Moscow, September 05–08, 2022. Moscow, LLC «EAGE GEOMODEL» Publ., 2022. pp. 406–410. (In Russ.)
7. 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, pp. 1–16.
8. Wu G., Li G., Cao Y., Chen D., Qi S., Wang F., Gao K., Du Q., Wang X., Jing H., Zhang Z. Distribution and degradation processes of isolated permafrost near buried oil pipelines by means of electrical resistivity tomography and ground temperature monitoring: a case study of Da Xing'anling Mountains, Northeast China. *Remote Sensing*, 2023, vol. 15, no. 3, pp. 1–24.
9. Tananaev N., Isaev V., Sergeev D., Kotov P., Komarov O. Hydrological connectivity in a permafrost tundra landscape near Vorkuta, North-European Arctic Russia. *Hydrology*, 2021, vol. 8, no. 3, pp. 1–15.
10. Chambers J.E., Kuras O., Meldrum P.I., Ogilvy R.D., Hollands J. Electrical resistivity tomography applied to geologic, hydrogeologic, and engineering investigations at a former waste-disposal site. *Geophysics*, 2006, vol. 71, no. 6, pp. B231–B239.
11. Saad R., Nawawi M.N.M., Mohamad E.T. Groundwater detection in alluvium using 2-D electrical resistivity tomography (ERT). *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 2012, vol. 17, pp. 369–376.
12. Noel M., Xu B. Archaeological investigation by electrical resistivity tomography: a preliminary study. *Geophysical Journal International*, 1991, vol. 107, no. 1, pp. 95–102.
13. Alshehri F., Abdelrahman K. Groundwater resources exploration of Harrat Khaybar area, northwest Saudi Arabia, using electrical resistivity tomography. *Journal of King Saud University-Science*, 2021, vol. 33, no. 5, pp. 1–7.
14. Arboleda-Zapata M., Angelopoulos M., Overduin P.P., Grosse G., Jones B.M., Tronicke J. Exploring the capabilities of electrical resistivity tomography to study subsea permafrost. *The Cryosphere*, 2022, vol. 16, no. 10, pp. 1–34.
15. Nikitin A.A., Khmelevskoy V.K. *Integration of geophysical methods*. Moscow, VNIIGeosistem Publ., 2012. 346 p. (In Russ.)
16. Platov V.S. *GDP-200 sheet N-49-XXVIII (Eravinskaya area)*. Ulan-Ude, GIN SB RAS BF FBU «TFGI in the Siberian Federal District» Publ., 2013. 460 p. (In Russ.)
17. Shkirya M.S., Badminov P.S., Tereshkin S.A., Bashkeev A.S., Davydenko Yu.A. The role of electrical resistivity tomography and electromagnetic sounding in search and assessment works for the water supply of Ozerny GOK. *Prospect and protection of mineral resources*, 2021, no. 12, pp. 26–34. (In Russ.)
18. Pace F., Santilano A., Godio A. A review of geophysical modeling based on particle swarm optimization. *Surveys in Geophysics*, 2021, vol. 42, no. 3, pp. 505–549.
19. Kulikova N.V., Danilyev S.M., Efimova N.N., Kulikov A.I. Modeling of seismic tomography and electrical tomography data for a sandy-clay section with near-surface gas accumulations. *Monitoring. Science and technology*, 2020, no. 2 (44), pp. 26–30. (In Russ.)
20. Shein A.N., Potapov V.V. *Mathematical modeling in exploration geophysics*. Chita, ZabGU Publ., 2017. 125 p. (In Russ.)
21. Kaznacheev P.A., Zhostkov R.A., Ushakov D.A., Modin I.N., Turarova M.K. Review of artifacts of electrotomography data inversion for anthropogenic landforms in geotechnical monitoring. *Study of hazardous natural processes and geotechnical monitoring in engineering surveys*. Moscow, March 21, 2021. Moscow, Geomarketing Publ., 2021. pp. 145–152. (In Russ.)
22. Novikov P.V. *Solving direct and inverse problems of electromagnetic soundings on a personal computer*. Moscow, MGRI Publ., 2019. 44 p. (In Russ.)
23. Shaparenko I.O., Surodina I.V., Nevedrova N.N. Three-dimensional modeling to substantiate the results of electrotomography. *Proc. of the International Conference. Computational Mathematics and Mathematical Geophysics*. Novosibirsk, ICM&MG Publ., 2018. pp. 401–406. (In Russ.)
24. Ducut J.D., Alipio M., Go P.J., Concepcion II R., Vicerra R.R., Bandala A., Dadios E. A review of electrical resistivity tomography applications in underground imaging and object detection. *Displays*, 2022, vol. 73, p. 102208.
25. Balkov E.V., Panin G.L., Manstein Yu.A., Beloborodov V.A. Electrotomography: equipment, technique and application experience. *Geophysics*, 2012, no. 6, pp. 54–63. (In Russ.)
26. Scala 64K15E. *Official website Kbelectrometry*. (In Russ.) Available at: <https://kbelectrometry.ru/catalog/skala-64k15/> (accessed 9 July 2023).

27. Ostrowski S., Lasocki M., Pacanowski G. Electrical resistivity tomography as a tool in geological mapping. *72nd EAGE Conference and Exhibition incorporating SPE EUROPEC*. Barcelona, European Association of Geoscientists & Engineers, 2010. pp. 1–5.
28. Vakhromeev G.S., Davydenko A.Yu. *Modeling in exploration geophysics*. Moscow, Nedra Publ., 1987. 192 p. (In Russ.)
29. Dakhnov V.N. *Geophysical methods for determining reservoir properties and oil and gas saturation of rocks*. Moscow, Nedra Publ., 1975. 343 p. (In Russ.)
30. Archie G.E. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Transactions of the AIME*, 1942, vol. 146, no. 01, pp. 54–62.
31. Pinneker E.V., Pisarsky B.I., Shenkman B.M. *Natural groundwater resources in the south of Eastern Siberia*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1976. 125 p. (In Russ.)
32. Khmelevsky V.K. *Geophysical methods for studying the earth's crust. B. 2: regional, exploration, engineering and environmental geophysics*. Dubna, International University of Nature, Society and Man "Dubna" Publ., 1999. 184 p. (In Russ.)
33. Sirotkin L.A., Shurygin B.L., Shenkman B.M., Serebrennikov M.I., Vasiliev V.K. *Geological, hydrogeological and engineering-geological conditions of the territory of sheets No. 48-137-A, B: report on geological-hydrogeological and engineering-geological surveys at a scale of 1:50000 in 1961–1964*. In 3 vol. Irkutsk, Academy of Sciences of the USSR SO IZK Publ., 1964. Vol. 1, 900 p. (In Russ.)
34. Program ZondRes2D. *Zond Software*. (In Russ.) Available at: <http://zond-geo.com/software/resistivity-imaging-ves/zondres2d/> (accessed 10 July 2023).
35. Zakharenko V.N., Krakovetsky Yu.K., Parnachev V.P., Popov L.N. On the electrical conductivity of permafrost rocks. *Bulletin of the Tomsk State University*, 2012, no. 359, pp. 182–187. (In Russ.)
36. Efremova D.N., Olenchenko V.V., Goreyavcheva A.A. Two-dimensional geoelectric model of latitudinal zonality of permafrost. *Interexpo Geo-Siberia*, 2018, vol. 3, pp. 102–107. (In Russ.)

Information about the authors

Anton V. Lazurchenko, Engineer, Irkutsk National Research Technical University, 83, Lermontov street, Irkutsk, 664074, Russian Federation. alazurchenko@geo.istu.edu, <https://orcid.org/0009-0000-2806-1954>

Tuyana S. Shoikhonova, Engineer-Researcher, Irkutsk National Research Technical University, 83, Lermontov street, Irkutsk, 664074, Russian Federation. tshoikhonova@geo.istu.edu, <https://orcid.org/0009-0007-1641-6085>

Mikhail S. Shkiria, Junior Researcher, Irkutsk National Research Technical University, 83, Lermontov street, Irkutsk, 664074, Russian Federation. mshkiria@geo.istu.edu, <https://orcid.org/0000-0003-1570-0002>

Anastasia Yu. Belova, Junior Researcher, Irkutsk National Research Technical University, 83, Lermontov street, Irkutsk, 664074, Russian Federation. abelova@geo.istu.edu, <https://orcid.org/0000-0002-7015-6049>

Stanislav A. Tereshkin, Junior Researcher, Irkutsk National Research Technical University, 83, Lermontov street, Irkutsk, 664074, Russian Federation. stereshkin@geo.istu.edu, <https://orcid.org/0000-0002-8828-9771>

Received: 08.08.2023

Revised: 12.09.2023

Accepted: 23.05.2024

УДК 532.23, 553.048
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4371
Шифр специальности ВАК: 1.1.2, 1.6.11

Учет капиллярного скачка давления в насыщенной пористой среде для более корректного подсчета запасов углеводородов

М.И. Райковский✉, А.Ю. Демьянов, О.Ю. Динариев, Д.В. Руденко

ООО «Технологическая компания Шлюмберже», Россия, г. Москва

✉maksim.raikovskiy@gmail.com

Аннотация. Актуальность. Корректный подсчет запасов углеводородов в различных месторождениях (нефтяных, газовых, газоконденсатных) является важной государственной задачей, поскольку это позволяет в дальнейшем правильно организовать процесс разработки месторождений и обеспечить рациональное использование природных ресурсов государства. В частности, величины геологических и извлекаемых запасов закрепляются за конкретным недропользователем и фиксируются в ведомственных документах. **Цель:** описание эффекта, связанного с расчетами термодинамического равновесия смеси углеводородов Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения на различных глубинах пласта при учете капиллярного скачка давления. Это позволяет уточнить значение потенциального конденсатогазового фактора пластового газа и, как следствие, дать более точную оценку геологических запасов углеводородного сырья. **Объект:** анализ термодинамического равновесия углеводородной смеси Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения с учетом капиллярного скачка давления, который имеет место в пористой среде при пластовых условиях. **Методы:** численное моделирование, аналитические исследования. **Результаты.** На основании ранее разработанной методики расчета фазового равновесия с капиллярным скачком давления была проведена корректировка потенциального конденсатогазового фактора пластового газа Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения при различных глубинах пласта. Диапазон значений разницы конденсатогазового фактора для расчетов как с учетом капиллярного скачка давления, так и без него составил от 7,04 г/м³ при значении конденсатогазового фактора 393 г/м³ для глубины пласта 4000 м до 64,47 г/м³ при значении конденсатогазового фактора 547 г/м³ для глубины пласта 4600 м. На основе уточненной оценки конденсатогазового фактора можно уточнить коэффициент извлечения конденсата при разработке месторождения без поддержания пластового давления или с частичным поддержанием пластового давления.

Ключевые слова: газоконденсатная смесь, фазовое равновесие, капиллярный скачок давления, насыщенность фазы, конденсатогазовый фактор

Для цитирования: Учет капиллярного скачка давления в насыщенной пористой среде для более корректного подсчета запасов углеводородов / М.И. Райковский, А.Ю. Демьянов, О.Ю. Динариев, Д.В. Руденко // Известия томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 96–104. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4371

UDC 532.23, 553.048
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4371

Accounting for a capillary pressure jump in a saturated porous medium for a more correct calculation of hydrocarbon reserves

M.I. Raikovskiy✉, A.Yu. Demyanov, O.Yu. Dinariev, D.V. Rudenko

Technology Company SLB, Moscow, Russian Federation

✉maksim.raikovskiy@gmail.com

Abstract. Relevance. The correct calculation of hydrocarbon reserves in various fields (oil, gas, gas condensate) is an important state task, because it allows you to properly organize field development in the future and ensure the rational use of

natural resources of the state. In particular, the values of geological and recoverable reserves are assigned to a specific subsurface user and are recorded in departmental documents. **Aim.** To describe the effect associated with the calculations of the thermodynamic equilibrium of the mixture of hydrocarbons of the Karachaganak oil and gas condensate field at various formation depths with the capillary pressure jump taken into account. This makes it possible to clarify the value of the potential condensate-gas factor of reservoir gas and, as a result, to give a more accurate assessment of the geological reserves of hydrocarbon raw materials. **Object.** Analysis of the thermodynamic equilibrium of the hydrocarbon mixture of Karachaganak oil and gas condensate field, taking into account the capillary pressure jump, which takes place in a porous medium under reservoir conditions. **Methods.** Numerical modeling, analytical research. **Results.** Based on the previously developed methodology for calculating the phase equilibrium with the capillary pressure jump the correction of the potential condensate-gas factor of the formation gas of the Karachaganak oil and gas condensate field was carried out at various formation depths. The range of values of the condensate-gas factor difference for calculations both with and without capillary pressure jump was from 7.04 g/m³, with a condensate-gas factor value equal to 393 g/m³ for formation depth of 4000 m, to 64.47 g/m³, with a condensate-gas factor value equal to 547 g/m³ for formation depth of 4600 m. Based on the updated condensate-gas factor estimate, it is possible to clarify the condensate recovery coefficient during the development of a field without maintaining reservoir pressure or with partial maintaining reservoir pressure.

Keywords: gas-condensate mixture, phase equilibrium, capillary pressure jump, phase saturation, condensate to gas ratio

For citation: Raikovskiy M.I., Demyanov A.Yu., Dinariev O.Yu., Rudenko D.V. Accounting for a capillary pressure jump in a saturated porous medium for a more correct calculation of hydrocarbon reserves. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 96–104. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4371

Введение

При промышленной разработке газоконденсатных месторождений одной из основных проблем является выпадение конденсата в пласте при снижении давления ниже давления насыщения. Выпадение конденсата может происходить как в пласте в целом – в ходе снижения пластового давления в процессе истощения пласта, так и в призабойной зоне скважины вследствие образования воронки депрессии вокруг скважины [1–5]. Методы поддержания пластового давления (ППД) позволяют увеличить добычу конденсата [4] по сравнению с традиционной добычей на истощение. При детальном изучении составов добываемых смесей, с одной стороны, и расчетов их фазовых равновесий, с другой, выявляется несоответствие этих составов [6]. Несоответствие экспериментальных и расчетных значений указывает на наличие определенных физико-химических механизмов, которые не учитываются в расчетных моделях.

Одним из таких механизмов, который вызывает смещение термодинамического равновесия, являются капиллярные силы [7], которые приводят к заметной разности давлений в жидкой и газовой фазах исходной пластовой смеси вследствие большей кривизны межфазных поверхностей в пористой среде [8]. Это приводит к изменению термодинамического равновесия газ–конденсат в пластовых условиях. При этом существует диапазон термобарических условий, при котором количество конденсата в пласте оказывается существенно больше, чем предполагают «традиционные» оценки количества конденсата без учета капиллярного скачка давления (КСД) на межфазном фронте. Это явление может приводить к уменьшению добычи конденсата по сравнению с прогнозными показателями.

В качестве примера использования предложенной методики были взяты данные по Карачаганакскому нефтегазоконденсатному месторождению (КНГКМ).

Теоретическая постановка задачи

Рассматривается состояние углеводородной смеси в поровом пространстве при заданной температуре T . Будем принимать, что учитывается только поровое пространство, приходящееся на исследуемую смесь, т. е. за вычетом возможно присутствующей неподвижной связанной пластовой воды. Таким образом, все параметры смеси соотносятся с объемом пор, заполненным данной смесью. Состояние смеси описывается набором молярных плотностей, образующих N -мерные вектора $\mathbf{n}=(n_i)$, $\mathbf{n}_g=(n_{gi})$, $\mathbf{n}_l=(n_{li})$, где индекс i соответствует номеру химических компонентов смеси, индексы g и l показывают газовую и жидкую фазу соответственно, а N – полное число компонент. Этим векторам соответствуют векторы молярных концентраций $\mathbf{c}=(c_i)$, $\mathbf{c}_g=(c_{gi})$, $\mathbf{c}_l=(c_{li})$, определяемые соотношениями $c_i=n_i/n$, $c_{gi}=n_{gi}/n_g$, $c_{li}=n_{li}/n_l$, где значения определяются из выражений (1):

$$n = \sum_{i=1}^N n_i, \quad n_g = \sum_{i=1}^N n_{gi}, \quad n_l = \sum_{i=1}^N n_{li}. \quad (1)$$

При распаде смеси при заданной температуре T на газовую и жидкую фазу условием термодинамического равновесия является равенство химических потенциалов

$$\mu(T, \mathbf{n}_g) = \mu(T, \mathbf{n}_l). \quad (2)$$

Уравнения на равенство химических потенциалов (2) дополняются уравнениями на условие баланса (3):

$$\mathbf{n} = S_g \mathbf{n}_g + S_l \mathbf{n}_l, \quad (3)$$

где S_g и S_l – насыщенности (объемные доли газовой и жидкой фазы соответственно в поровом пространстве, занятом исследуемой смесью), для которых верно соотношение $S_l + S_g = 1$.

Традиционно для расчета термодинамического равновесия смеси вместо химического потенциала используют величину летучести, которая определяется следующим уравнением (4):

$$\mu_i = RT \ln F_i + \mu_{i0}(T). \quad (4)$$

Откуда получалось N нелинейных уравнений вида

$$\Phi = \ln \mathbf{F}(P_g, \mathbf{c}_g, T) - \ln \mathbf{F}(P_l, \mathbf{c}_l, T). \quad (5)$$

Расчеты проводились с учетом КСД, поэтому к указанным в формуле (5) величинам добавляется соотношение $P_l = P_g + P_c$, где значение КСД может принимать как положительные, так и отрицательные значения.

В данной работе расчеты летучести проводились с использованием уравнения состояния (УС) Пенга–Робинсона [9–14], летучесть для которого определяется выражением:

$$\ln F_i = \ln(P c_i) - \ln(Z - b) + \frac{a}{2\sqrt{2}b} \left[\frac{2s_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left[\frac{Z + (1 - \sqrt{2})b}{Z + (1 + \sqrt{2})b} \right] + \frac{b_i}{b} (Z - 1). \quad (6)$$

Здесь величины a , b , b_i и s_i задаются выражениями (7)

$$\begin{aligned} a &= \sum_{i,j=1}^N a_{ij} c_i c_j, \quad b = \sum_{i=1}^N b_i c_i, \\ a_{ij} &= (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{1/2}, \quad a_i = \Omega_{Ai} (1 + m_i (1 - T_{ri}^{1/2}))^2 \frac{p_{ri}}{T_{ri}^2}, \\ m_i &= 0,37464 + 0,153226 \omega_i - 0,2699 \omega_i^2 \\ &\quad \text{для } \omega_i \leq 0,49, \\ m_i &= 0,37964 + 0,1408503 \omega_i - \\ &\quad - 0,16442 \omega_i^2 + 0,16666 \omega_i^3 \\ &\quad \text{для } \omega_i > 0,49, \\ b_i &= \Omega_{Bi} \frac{p_{ri}}{T_{ri}}, \quad s_i = \sum_{j=1}^N a_{ij} c_j, \quad T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}}, \quad p_{ri} = \frac{P}{P_{ci}}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь P_{ci} , T_{ci} – критические температура и давление i -ого компонента смеси; ω_i – ацентрический фактор; Ω_{Ai} , Ω_{Bi} – безразмерные параметры, определяющие соответствие расчетной по УС критической точки компонента заданным значениям; k_{ij} – бинарный коэффициент, позволяющий учесть взаимодействие между i -м и j -м компонентами; T_{ri} , p_{ri} , k_{ij} – безразмерные параметры.

Величина Z -коэффициента сжимаемости в уравнении (6) является решением кубического уравнения (8):

$$Z^3 - (1 - b)Z^2 + (a - 2b - 3b^2)Z - (ab - b^2 - b^3) = 0. \quad (8)$$

Система из N нелинейных уравнений вида (5) дополняется N уравнениями баланса при заданной общей мольной концентрации смеси $\mathbf{c}$:

$$\mathbf{c} = \lambda_g \mathbf{c}_g + \lambda_l \mathbf{c}_l, \quad (9)$$

где λ_g , λ_l – мольные доли газовой и жидкой фаз смеси, однозначно связанные с насыщенностями фаз

$$S_g = \lambda_g n_g^{-1} (\lambda_g n_g^{-1} + \lambda_l n_l^{-1}), \quad (10)$$

$$S_l = \lambda_l n_l^{-1} (\lambda_g n_g^{-1} + \lambda_l n_l^{-1}), \quad (11)$$

при этом параметры λ_g , λ_l и мольные концентрации c_{gi} и c_{li} удовлетворяют следующим уравнениям:

$$\lambda_g + \lambda_l = 1, \quad \sum_{i=1}^N c_{gi} = 1, \quad \sum_{i=1}^N c_{li} = 1. \quad (12)$$

Уравнения (9) замыкают систему из $2N+2$ нелинейных уравнений (5), (9) и (12) для определения неизвестных значений концентраций и мольных долей фаз, которые использовались для восстановления значений насыщенностей жидкой и газовой фаз по формулам (10) и (11). Стоит отметить, что решение подобной задачи сильно зависит от незначительных изменений мольных долей тяжелых компонент смеси. Для решения системы нелинейных уравнений (5), (9) и (12) использовались методы, описанные в [15, 16].

Таким образом, в результате расчетов получалась термодинамическая капиллярная кривая (ТКК), определяемая выражением

$$P_c = P_c(P_g, P_l, S_l), \quad (13)$$

где S_l определяются из (11), и для фиксированного значения давления в газовой фазе (P_g) решалось уравнение вида

$$u(P_l, S_l) = P_c(P_g, P_l, S_l) - p_c(S_l), \quad (14)$$

где $p_c(S_l)$ – экспериментальная капиллярная кривая (ЭКК), полученная одним из методов, описанных в [16]. Решением уравнения (14) являются точки пересечения ТКК и ЭКК. Взаимные положения и количество точек пересечения обоих видов капиллярных кривых (КК) зависит от типа пористой среды. В случаях смачиваемой и несмачиваемой пористых сред КК имеют как минимум одну общую точку, а в случае смешанной смачиваемости имеют как минимум две точки пересечения.

Имея координаты точек пересечения, а также параметры ТКК, несложно получить составы газовой и жидкой фаз методом решения системы нелинейных уравнений (5), (9) и (12). Используя полученные результаты, можно определить значение КГФ добываемого газоконденсата. Стандартный способ расчета конденсатогазового фактора (КГФ), изложенный в [17], подразумевает расчет КГФ как потенциального содержания C5+ в добытом газе по формуле:

$$q = \frac{\sum_{k=1}^N M_{Ck} c_{gk}}{24,04}, \quad (15)$$

где M_{Ck} – молярная масса углеводородной компоненты с числом атомов углерода равным k .

Определение (15) подразумевает, что жидкая фаза при стандартных условиях состоит только из углеводородных компонентов тяжелее C4 (бутана), а газовая фаза не содержит в себе компонентов легче C5 (пентана). Такое допущение может приводить к занижению массы конденсата, выделяющейся из пластового флюида при стандартных условиях, в связи с чем имеет смысл рассмотреть другой способ расчета КГФ, а именно как отношение массы конденсата, выпавшего из газовой фазы, находящейся в объеме V , при стандартных условиях ($P=1,01$ бар, $T=293$ К) к объему V :

$$q = \frac{M_l(c.y.)}{V} = \frac{M_l(c.y.)}{V_l(c.y.) + V_g(c.y.)}. \quad (16)$$

Объемы газовой и жидкой фаз связаны с насыщенностью, рассчитанной по (10), (11), соотношением $S_{l(g)} = \frac{V_{l(g)}}{V_l + V_g}$, тогда для объема жидкой фазы справедливым будет:

$$V_l = \frac{S_l}{1 - S_l} V_g. \quad (17)$$

С учетом соотношений $M_l(c.y.) = r_l(c.y.) V_l$ и (17) выражение (16) для КГФ переписывается следующим образом:

$$q = \frac{\rho_l(c.y.) V_l(c.y.)}{V_l(c.y.) + V_g(c.y.)} = \frac{\rho_l(c.y.) V_g(c.y.) S_l}{(1 - S_l + S_l) V_g(c.y.)} = \rho_l(c.y.) S_l. \quad (18)$$

Эффект от учета КСД оценивался как разница между значением КГФ в точке росы (q) и точкой начала конденсации (q_{cj}), получаемой в результате расчета с учетом КСД.

Исследуемые данные

В данной работе исследовалась газоконденсатная смесь из КНГКМ [18, 19]. Исходный состав, температура и давление пласта и молярная масса фракции C5+ для различных глубин пласта (ГП) от 4000 до 5000 м представлены в табл. 1. Для корректного описания термодинамики газоконденсатной смеси с помощью PVT-моделирования необходимо, чтобы состав фракции C5+ был разбит на более мелкие фракции [20]. Это разбиение должно строиться на основании данных лабораторного анализа. В случае недоступности таких данных приходится прибегать к методам математического реконструирования состава фракции C5+, например [12, 20]. В настоящей работе фракция C5+ была разбита на 16 компонентов согласно методике, описанной в [12]. Полученный таким образом компонентный состав был использован для построения PVT-модели исследуемой газоконденсатной смеси.

Значения КГФ для пластового флюида, рассчитанные по формулам (15) и (18), также представлены в табл. 1.

Таблица 1. Исходные состав, температура пласта, давление пласта, молярная масса фракции C5+, значения КГФ, рассчитанные по формулам (15) и (18) в зависимости от ГП

Table 1. Initial composition, reservoir temperature, reservoir pressure, C5+ fraction molar mass, gas-condensate factor (GCF) values calculated using formulas (15) and (18) depending on the formation depth (FD)

ГП, м/FD, m	4000	4200	4400	4600	4800
Содержание (z), % мол/Content (z), % mol					
H ₂ S	3,69	3,703	3,713	3,722	3,728
CO ₂	4,79	4,839	4,886	4,930	4,971
N ₂	0,7	0,7	0,699	0,697	0,696
C1	75,4	74,735	74,041	73,321	72,565
C2	5,45	5,454	5,455	5,453	5,447
C3	2,62	2,647	2,673	2,697	2,720
C4	1,37	1,398	1,424	1,451	1,477
C5+	5,93	6,522	7,105	7,731	8,401
T, К	343,0	345,8	348,6	351,4	354,2
$P_{нас}$, бар/ P_{sat} , bar	449	458	465	470	485
M C5+, г/моль M C5+, g/mol	170,3	175,32	180,32	185,32	190,3
КГФ (15), г/м ³ GCF (15), g/m ³	423,503	470,66	524,206	561,3	540,846
КГФ (18), г/м ³ GCF (18), g/m ³	392,706	444,844	504,806	546,869	524,142

Полученные значения КГФ методами (15) и (18) при расчетах без КСД (q) имеют различия в диапазоне 2,5–7,3 %, что подтверждает необходимость учета содержания компонентов легче C5 в конденсате и компонентов тяжелее C4 в газовой фазе. В связи с этим далее в работе для расчета КГФ использовалась формула (18).

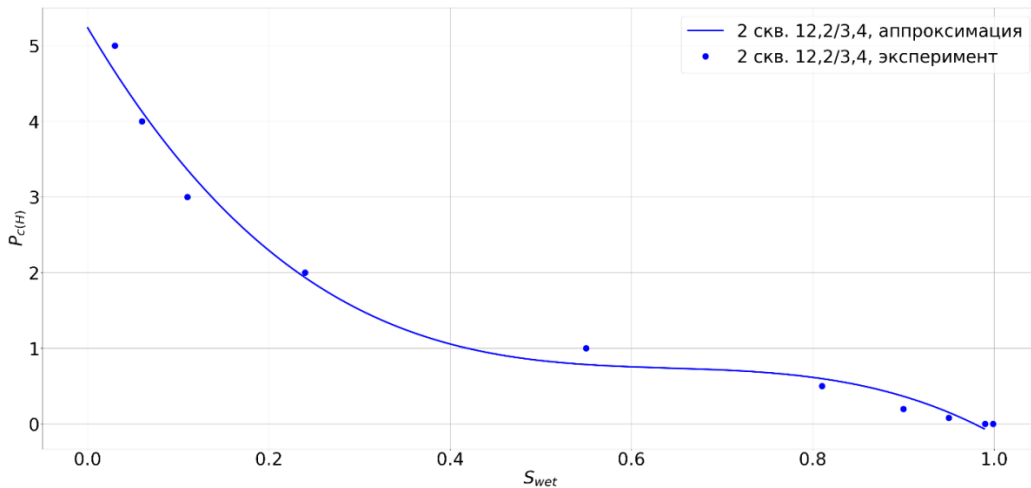


Рис. 1. Капиллярная кривая для рассматриваемой смеси КНГКМ с $\phi=12,2\%$ и $k=3,4 \cdot 10^{-3} \mu\text{м}^2$

Fig. 1. Capillary curve for the considered Karachaganak oil and gas condensate field (KOGCF) mixture with $\phi=12,2\%$ and $k=3,4 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$

КК для данной газоконденсатной смеси, продемонстрированная на рис. 1, основана на результатах работы [19]. Пористая среда характеризуется пористостью $\phi=12,2\%$ и проницаемостью $k=3,4 \cdot 10^{-3} \mu\text{м}^2$. Данная КК взята для 2-й скважины КНГКМ. На рисунке точками показаны исходные данные, линией – их аппроксимация полиномом третьей степени.

Данная смесь является гидрофобной, из чего следует, что давление в газовой фазе больше, чем давление в жидкости ($P_g > P_l$).

Результаты расчетов

Был произведен расчет фазового равновесия в окрестности точки росы для различных ГП H и для различных значений P_g и P_l КНГКМ. Получены ТКК, которые описываются уравнением (13). Для значения $H=4000$ м была обнаружена двухфазная область при давлениях $P_g > P_{dew}$. Согласно [7] граница двухфазной области в окрестности точки росы

аппроксимируется прямой $(P_l - P_{dew}) = \alpha(P_g - P_{dew})$ с коэффициентом наклона α , где P_{dew} – давление точки росы. Для $H=4000$ м значение коэффициента $\alpha=0,9228$. Результаты расчета двухфазного равновесия для $H=4000$ м представлены на рис. 2 в виде фазовой диаграммы (ФД) в координатах (P_g, P_l) .

Был произведен пересчет КК на ЭКК для каждого значения ГП на пластовые условия с использованием формулы:

$$P_{c(H)} = \frac{\sigma_H}{\sigma_w} P_{c(w)}, \quad (19)$$

где σ_H – величина поверхностного натяжения для ГП H , выраженная в Н/м; σ_w – величина поверхностного натяжения для воды, равная 0,063 Н/м, при пластовой температуре 348,75 К; $P_{c(H)}$ – значение КСД для ГП H , выраженное в барах; $P_{c(w)}$ – значение КСД для воды, выраженное в барах.

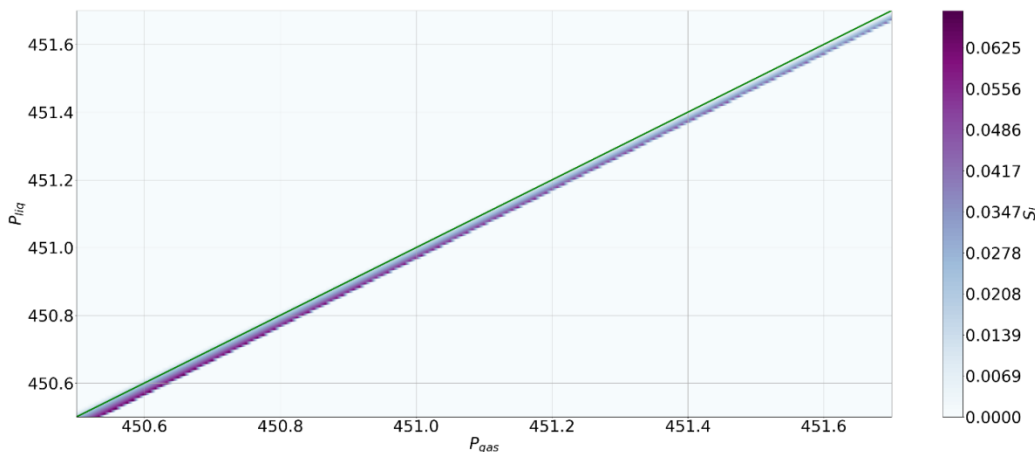


Рис. 2. Фрагмент ФД для температуры $T=343$ К в окрестности точки росы для ГП $H=4000$ м

Fig. 2. Fragment of phase diagram (FD) for temperature $T=343$ K near dew point for FD $H=4000$ m

Полученные ЭКК продемонстрированы на рис. 3. В результате перерасчета по формуле (19) величина максимального КСД уменьшилась в среднем в 499 раз.

Полученные ТКК и ЭКК изображены на рис. 4. ТКК продемонстрирована черной линией, ЭКК – синей. Как можно заметить по продемонстрированному рисунку, величина КСД $P_{c(H)}$ уменьшается с ростом величины H .

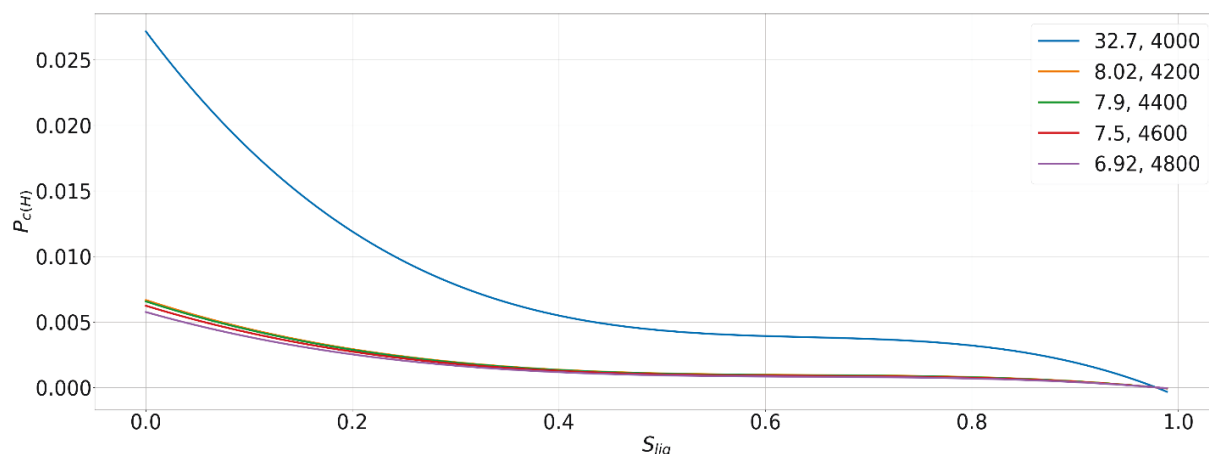


Рис. 3. ЭКК для различных значений ГП H . Расшифровка кривых: поверхностное натяжение ($\sigma_H \times 10^{-5}$ в Н/м), ГП (H в м)

Fig. 3. Experimental capillary curve (ECC) for different values of the FD H . Curve code: surface tension ($\sigma_H \times 10^{-5}$ in Н/м), FD (H in m)

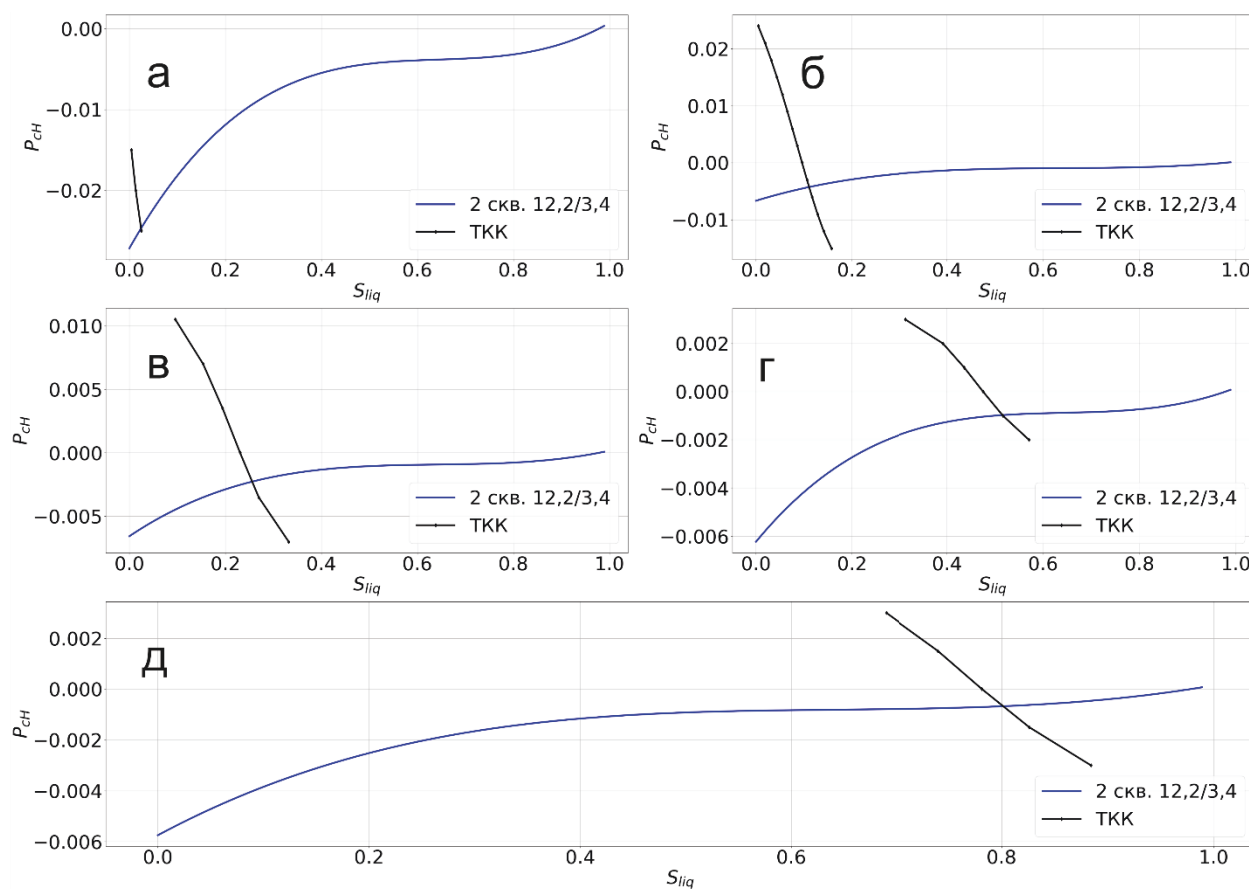


Рис. 4. ТКК и ЭКК для различных значений ГП: а) $H=4000$ м; б) $H=4200$ м; в) $H=4400$ м; г) $H=4600$ м; д) $H=4800$ м

Fig. 4. Thermodynamic capillary curve (TCC) and ECC for different values of FD: а) $H=4000$ m; б) $H=4200$ m; в) $H=4400$ m; г) $H=4600$ m; д) $H=4800$ m

Полученные данные по КК использовались для решения уравнения (14). В результате были найдены значения $P_{c(H)}$ точек пересечения для каждой ГП H . Величины давления P_g и соответствующие им значения КСД $P_{c(H)}$ представлены в табл. 2 для рассматриваемых ГП.

Таблица 2. Данные о давлении начала конденсации и соответствующем КСД, полученные в результате решения уравнения (14)

Table 2. Data on the pressure of the beginning of condensation and the corresponding capillary pressure jump (CPJ) obtained by solving the equation (14)

$H, \text{ м}$	4000	4200	4400	4600	4800
$P_g, \text{ бар}$	452,45	459,5	464,5	470,125	486,2
$P_{c(H)}, \text{ бар}$	-0,02487	-0,004984	-0,002306	-0,000979	-0,000601

Полученные данные в дальнейшем используются для расчета значений КГФ по формуле (18), как с КСД, так и без него. Результаты расчетов КГФ продемонстрированы в табл. 3.

Таблица 3. КГФ и разница в значениях КГФ, полученных обычным расчетом и расчетом с учетом капиллярных эффектов, в зависимости от ГП при расчете КГФ по формуле (18)

Table 3. GCF and difference in GCF obtained in calculations with and without capillary effects depending on FD according to the formula (18)

$H, \text{ м}$	$P_{\text{dew}} - P_g, \text{ бар}$	$q, \text{ г/м}^3$	$q - q_{\text{cl}}, \text{ г/м}^3$
4000	-0,95497	392,7061	7,044839
4200	0,651079	444,8444	14,58636
4400	2,135236	504,8063	45,82637
4600	2,140759	546,8698	64,47018
4800	1,414867	524,1427	34,59183

Стоит отметить, что расчет точки пересечения двух КК для случая ГП $H=4000$ м возможен более простым методом. Если рассматривать ее как точку пересечения прямой с коэффициентом α и ЭКК, то в данном случае расчет КСД задается формулой

$$P_{c(4000)} = P_g - (\alpha P_g + (1 - \alpha) P_{\text{dew}}). \quad (20)$$

Подставляя в уравнение (14) вместо выражения для ТКК формулу (20), аналогично ранее рассмотренной методике, находятся значения P_g и $P_{c(4000)}$. Расчет значения КГФ для данного подхода дает значение $q - q_{\text{cl}} = 8,263 \text{ г/м}^3$, что отличается на 17 % в большую сторону от исходного метода. Таким образом, становится возможным производить оценку запасов с меньшим количеством расчетов, хотя и с некоторым ухудшением качества оценки.

Закключение

Проведены расчеты фазового равновесия углеводородной смеси КНГКМ на различных ГП для 1 и 2 объектов разработки

Поправка к значению КГФ добываемого газоконденсата при учете капиллярных эффектов в пласте составляет от $7,04 \text{ г/м}^3$ для глубины в 4000 м до $64,47 \text{ г/м}^3$ для глубины в 4600 м при разработке месторождения без ППД или с частичным ППД.

Поскольку разница КГФ добываемого газоконденсата и КГФ пластового флюида дает коэффициент извлечения конденсата, то более точное определение КГФ добываемого газоконденсата позволяет оценить потенциальные потери извлекаемых запасов.

Представленная методика легко обобщается на случай летучей нефти в части учета КСД при расчетах фазового равновесия в системе газ–нефть.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Katz D.L., Kornel L.D. Handbook of natural gas engineering. – New York: McGraw-Hill, 1965. – 676 p.
- Лапук Б.Б. Теоретические основы разработки месторождений природных газов. – М.; Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2002. – 296 с.
- Tiab D. Gas reservoir engineering // Summer University, PE 4611 – Lecture Notes. – 2000. – 603 p.
- Стрижов И.Н., Ходанович И.Е. Добыча газа. – М.; Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 376 с.
- Beggs Dale H. Gas production operations. – Tulsa: OGI Publication Oil & Gas Consultants International Inc., 1984. – 287 p.
- Ahmed Tarek H. Equations of state and PVT analysis: applications for improved reservoir modeling. – Texas: Gulf Publishing Company Houston, 2007. – 408 p.
- Райковский М.И., Демьянов А.Ю., Динариев О.Ю. Об учете капиллярных сил при моделировании газоконденсатных смесей // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2022. – № 2. – С. 37–52. DOI: 10.31660/0445-0108-2022-2-37-52
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Гидродинамика Т. VI. – М.: «Наука» Главная Редакция Физико-Математической Литературы, 1986. – 738 с.
- Peng D. Y., Robinson D.B. A new two-constant equation of state // Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals. – 1976. – Vol. 15. – P. 59–64. DOI: 10.1021/i160057a011
- Панфилов М.Б. Физико-химическая гидродинамика пористых сред. С приложениями к геонаукам и нефтяной инженерии / Пер. с англ. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2020. – 464 с.
- Гуревич Г.Р., Брусиловский А.И. Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств пластовой смеси. – М.: Недра, 1984. – 264 с.
- Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.
- Ющенко Т.С., Брусиловский А.И. Поэтапный подход к созданию и адаптации PVT-моделей пластовых углеводородных систем на основе уравнения состояния // Георесурсы. – 2022. – Т. 24. – № 3. – С. 164–181. DOI: 10.18599/grs.2022.3.14

14. Donnes P. Essentials of reservoir engineering. 1st ed. – Paris: Editions Technip, 2007. – 512 p.
15. Raikovskiy M.I., Demianov A.Y., Dinariev O.Y. Modification of quasi-Newton successive substitution method for calculating phase equilibria of hydrocarbon mixtures taking into account the capillary pressure jump // Lobachevskii Journal of Mathematics. – 2024. – Vol. 45. – P. 794–799. DOI: 10.1134/S1995080224600109
16. Райковский М.И. Особенности использования итерационных методов последовательных приближений для расчета фазового равновесия с капиллярным скачком // Вычислительные методы и программирование – 2024. – Т. 25. – № 1. – С. 124–132. DOI: 10.26089/NumMet.v25r108
17. Тиаб Дж., Доналдсон Эрл Ч. Петрофизика: теория и практика изучения коллекторских свойств горных пород и движения пластовых флюидов / пер. с англ. – М.: ООО «Премиум Инжиниринг», 2009. – 868 с.
18. Лапшин В.И., Посевич А.Г., Константинов А.А. «Газпром ВНИИГАЗ»: особенности определения газоконденсатных характеристик при освоении глубокозалегающих месторождений с большой продуктивной толщей // Российские нефтегазовые технологии-2020. URL: <https://www.rogtecmagazine.com/gazprom-vniigaz-specifics-of-determination-of-gas-condensate-characteristics-in-the-development-of-deep-seated-fields-with-highly-productive-strata/> (дата обращения 15.08.2023).
19. Салауатова А.Е., Сергазиев Д.Х. Комплексные геолого-геофизические исследования и контроль за разработкой Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения: дипломная работа. – Алматы, 2019. – 88 с.
20. Ющенко Т.С., Брусиловский А.И. Математическое моделирование парожидкостного равновесия в многокомпонентных углеводородных системах: дис. ... канд. наук. – М., 2016. – 130 с.

Информация об авторах

Максим Игоревич Райковский, интерн, ООО «Технологическая компания Шлюмберже», Россия, 125171, г. Москва, Ленинградское шоссе, 16А, стр. 3; maksim.raikovskiy@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2776-6105>

Александр Юрьевич Демьянов, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ООО «Технологическая компания Шлюмберже», Россия, 125171, г. Москва, Ленинградское шоссе, 16А, стр. 3; Demianov_a_ju@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-2424-5267>

Олег Юрьевич Динариев, кандидат физико-математических наук, главный научный сотрудник, ООО «Технологическая компания Шлюмберже», Россия, 125171, г. Москва, Ленинградское шоссе, 16А, стр. 3; ODinariev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4822-3302>

Денис Владимирович Руденко, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, ООО «Технологическая компания Шлюмберже», Россия, 125171, г. Москва, Ленинградское шоссе, 16А, стр. 3; Rudenkodv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0724-7682>

Поступила в редакцию: 04.09.2023

Поступила после рецензирования: 10.11.2023

Принята к публикации: 23.05.2024

REFERENCES

1. Katz D.L., Kornel L.D. *Handbook of natural gas engineering*. New York, McGraw-Hill, 1965. 676 p.
2. Tiab D. Gas reservoir engineering. *Summer University, PE 4611 – Lecture Notes*. 2000. 48 p.
3. Lapuk B.B. *Theoretical foundations of the development of natural gas deposits*. Moscow, Izhevsk, Institution of computer science Publ., 2002. 296 p. (In Russ.)
4. Strizhov I.N., Hodanovich I.E. *Gas production*. Moscow, Izhevsk, Institution of computer science Publ., 2003. 376 p. (In Russ.)
5. Beggs Dale H. *Gas production operations*. Tulsa, OGCI Publication Oil & Gas Consultants International Inc., 1984. 287 p.
6. Ahmed Tarec H. Equations of state and PVT analysis: applications for improved reservoir modeling. Texas, Gulf Publishing Company Houston, 2007. 408 p.
7. Raikovskiy M.I., Demianov A.Yu., Dinariev O.Yu. On the accounting of capillary forces in the modeling of gas-condensate mixtures. *Oil and Gas Studies*, 2022, no. 2, pp. 37–52. (In Russ.) DOI: 10.31660/0445-0108-2022-2-37-52
8. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Theoretical physics. Hydrodynamics*. Vol. VI. Moscow, Nauka Publ., 1986, 738 p. (In Russ.)
9. Peng D.Y., Robinson D.B. A new two-constant equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals*, 1976, vol. 15, pp. 59–64. DOI: 10.1021/i160057a011
10. Panfilov M. *Physicochemical fluid dynamics in porous media (Application in geosciences and petroleum engineering)*. Dolgoprudny, Intelekt Publ. house, 2020. 464 p. (In Russ.)
11. Gurevich G.R., Brusilovskiy A.I. *Reference manual for the calculation of the phase state and properties of the reservoir mixture*. Moscow, Nedra Publ., 1984. 264 p. (In Russ.)
12. Brusilovskiy A.I. *Phase transformations during oil and gas field development*. Moscow, Graal Publ., 2003. 575 p. (In Russ.)
13. Yushenko T.S., Brusilovskiy A.I. A step-by-step approach to creating and tuning PVT-models of reservoir hydrocarbon systems based on the state equation. *Georesursy*, 2022, vol. 24, no. 3, pp. 164–181. (In Russ.) DOI: 10.18599/grs.2022.3.14
14. Donnes P. *Essentials of Reservoir Engineering*. 1st ed. Paris, Editions Technip, 2007. 512 p.
15. Raikovskiy M.I., Demianov A.Y., Dinariev O.Y. Modification of quasi-Newton successive substitution method for calculating phase equilibria of hydrocarbon mixtures taking into account the capillary pressure jump. *Lobachevskii Journal of Mathematics*, 2024, vol. 45, pp. 794–799. DOI: 10.1134/S1995080224600109

16. Raikovskiy M.I. Features of using iterative successive substitutions methods for calculating phase equilibrium with a capillary jump. *Numerical methods and programming*, 2024, vol. 25, no. 1, pp. 124–132. (In Russ.) DOI: 10.26089/NumMet.v25r108
17. Tiab D., Donaldson Erle C. *Petrophysics: theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties*. Moscow, OOO «Premium Enginiring» Publ., 2009. 868 p. (In Russ.)
18. Lapshin V.I., Posevich A.G., Konstantinov A.A., Volkov A.N. Gazprom VNIIGAZ: specifics of determination of gas condensate characteristics in the development of deep-seated fields with highly productive strata. *ROGTEC Russian Oil and Gas Technologies*, 2020. (In Russ.) Available at: <https://www.rogtecmagazine.com/gazprom-vniigaz-specifics-of-determination-of-gas-condensate-characteristics-in-the-development-of-deep-seated-fields-with-highly-productive-strata/> (accessed 15 August 2023).
19. Salautova A.E., Sergaziev D.H. *Integrated geological and geographical studies of the shelf control over the development of the Karachaganak oil and gas field*. Thesis. Almaty, 2019. 88 p. (In Russ.)
20. Yushenko T.S., Brusilovskiy A.I. *Mathematical modeling of vapor-liquid equilibrium in multicomponent hydrocarbon systems*. Cand. Diss. Moscow, 2016. 130 p. (In Russ.)

Information about the authors

Maksim I. Raikovskiy, Intern, Technology Company SLB, 16A, bld. 3, Leningradskoe highway, Moscow, 125171, Russian Federation. maksim.raikovskiy@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2776-6105>

Alexander Yu. Demyanov, Cand. Sc., Senior Researcher, Technology Company SLB, 16A, bld. 3, Leningradskoe highway, Moscow, 125171, Russian Federation. Demianov_a_ju@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2424-5267>

Oleg Yu. Dinariev, Cand. Sc., Scientific Advisor, Technology Company SLB, 16A, bld. 3, Leningradskoe highway, Moscow, 125171, Russian Federation. ODinariev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4822-3302>

Denis V. Rudenko, Cand. Sc., Principal Research Scientist, Technology Company SLB, 16A, bld. 3, Leningradskoe highway, Moscow, 125171, Russian Federation. Rudenkodv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0724-7682>

Received: 04.09.2023

Revised: 10.11.2023

Accepted: 23.05.2024

УДК 504.1(571.55)
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4211
Шифр специальности ВАК: 25.00.01

Техногенные месторождения золота Забайкальского края

Б.Н. Абрамов✉

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Россия, г. Чита

✉b_abramov@mail.ru

Аннотация. Актуальность исследования обусловлена необходимостью расширения минерально-сырьевой базы Забайкальского края. **Цель:** изучение геохимического состава технозёмов хвостохранилищ золоторудных месторождений Забайкальского края, соответствие их, по содержанию золота, техногенным месторождениям, расчет превышения предельно-допустимых концентраций токсичных элементов в техноземах хвостохранилищ. **Объекты:** техноземы хвостохранилищ золоторудных месторождений Забайкальского края. **Методы:** силикатный, рентгенофлуоресцентный, ICP-AES методы в аналитических лабораториях Геологического института СО РАН (г. Улан-Удэ) и ЗАО «SGS Vostok Limited» (г. Чита). **Результаты.** Установлено, что по содержанию золота ($Au > 0,4$ г/т) техноземы хвостохранилищ золоторудных месторождений Забайкальского края в целом соответствуют техногенным месторождениям золота. Техноземы хвостохранилищ золоторудных месторождений характеризуются следующими содержаниями золота: Любавинское – 1,79 г/т, Балейское – 1,20 г/т, Ключевское – 0,77 г/т, Александровское – 0,5 г/т, Карийское – 0,35 г/т. Среди хвостохранилищ золоторудных месторождений наибольшими объемами выделяются хвостохранилище Балейского месторождения – 5350 (тыс. м³) и Ключевского месторождения – 4860 (тыс. м³). Сравнительно небольшие объемы составляют хвостохранилища Любавинского – 190 (тыс. м³) и Карийского – 143 (тыс. м³) месторождений. Определено, что по химическому составу техноземы хвостохранилищ зависят от состава вмещающих пород, развитых в районах месторождений. Они соответствуют породам как основного, так и среднего составов. Отличительные особенности содержания элементов-примесей в техноземах хвостохранилищ обусловлены разными составами исходных руд золоторудных месторождений. Данные отличия отражаются в значениях превышения предельно допустимых концентраций относительно почв. Среди токсичных элементов максимальными превышениями предельно допустимых концентраций характеризуется мышьяк. Концентрации мышьяка в техноземах Любавинского месторождения превышают в 933 раза предельно допустимые концентрации почв, Илинского месторождения – в 473 раза, Балейского месторождения – в 397 раз.

Ключевые слова: хвостохранилища, техноземы, золото, элементный состав, предельно допустимые концентрации, Забайкальский край

Для цитирования: Абрамов Б.Н. Техногенные месторождения золота Забайкальского края // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 105–110. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4211

UDC 504.1(571.55)
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4211

Technogenic gold deposits of the Trans-Baikal Territory

B.N. Abramov✉

*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Chita, Russian Federation*

✉b_abramov@mail.ru

Abstract. Relevance. The need to expand the mineral resource base of the Trans-Baikal Territory. **Aim.** To study the geochemical composition of technozems of tailings dumps of gold deposits of the Trans-Baikal Territory, their correspondence, in terms of gold content, to technogenic deposits, to calculate the exceeding the maximum permissible concentrations of toxic

elements in technozems of tailings dumps. **Objects.** Technozems of tailings dumps of gold deposits of the Trans-Baikal Territory. **Methods.** Silicate, X-ray fluorescence ISP-AES methods in analytical laboratories of the Geological Institute of the SB RAS (Ulan-Ude) and JSC "SGS Vostok Limited" (Chita). **Results.** It was found that in terms of gold content ($\text{Au} > 0.4 \text{ g/t}$), the technozems of the tailings of the gold deposits of the Trans-Baikal Territory, in general, correspond to technogenic gold deposits. Technozems of the Baleysky tailings dam deposits with insignificant gold contents: technozems of Darasunsky (0.36 g/t) and Kariysky (0.35 g/t) deposits, are characterized by the largest volumes and contents of gold (1.2 g/t). It is determined that the chemical composition of the technozems of the tailings depends on the composition of the host rocks developed in the areas of deposits. They correspond to the rocks of both basic and medium compositions. The distinctive features of the content of impurity elements in the technozems of tailings are due to the different compositions of the initial ores of gold deposits. These differences are reflected in the values of exceeding the maximum permissible concentrations relative to soils. Among the toxic elements, arsenic is characterized by maximum exceedances of the maximum permissible concentrations. In the technozems of the Lyubavinsky deposit, the excess of the maximum permissible concentrations of arsenic relative to the soil is 933 times, and the Baley deposit is 397 times.

Keywords: tailings dumps, technozems, gold, elemental composition, maximum permissible concentrations, Trans-Baikal Territory

For citation: Abramov B.N. Technogenic gold deposits of the Trans-Baikal Territory. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 105–110. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4211

Введение

Забайкальский край относится к числу старейших горнодобывающих регионов России. Рудные месторождения начали отрабатываться с 1879 г. небольшими рудниками [1]. На территории Забайкальского края известно более 1000 рудопроявлений и месторождений золота. Из них к числу крупных по запасам относятся: Бaleyское, Дарасунское, Ключевское и Карийское. В Забайкальском крае сокращаются разведанные запасы золота. Хвостохранилища горно-обогатительных комбинатов золоторудных месторождений, содержащие ряд рудных элементов, в том числе золото, имеют важное практическое значение. К числу благоприятных факторов для обработки относится наличие их на дневной поверхности руд и отсутствие затрат на их измельчение. Установлено, что за длительный период эксплуатации золоторудных месторождений Восточного Забайкалья площадь земель, занятых под техногенные образования, превышает 4 тыс. га, из них 1285,1 га занято хвостохранилищами [2].

Методы исследования

Сведения по концентрациям химических элементов в рудах и в техноземах хвостохранилищ получены при проведении исследований по базовым проектам Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН с 2000 по 2020 гг. Кроме того, использованы опубликованные данные и сведения территориального геологического фонда по Забайкальскому краю (г. Чита). Для определения элементного состава в пробах использованы рентген-флуоресцентный метод в аналитических лабораториях Геологического института СО РАН (г. Улан-Удэ). При этом глубина отбора проб на анализы составляла 0–10 см. Вес пробы составлял 1,0 кг. Содержание золота определено ISP-MS ЗАО методом исследования «SGS Vostok Limited» (г. Чита).

Результаты и обсуждение

Большинство хвостохранилищ золоторудных месторождений Восточного Забайкалья сформированы в 1930–1950 гг. Всего в техногенных образованиях Забайкальского края содержится более 150 т золота [3]. Техногенные месторождения золота отрабатываются в США и Канаде [4]. За рубежом хвосты собственно золоторудных месторождений с содержанием золота от 0,5 до 1,5 г/т активно вовлекаются в повторную переработку. Экономический интерес отвалы хвосты начинают представлять при уровне содержания золота от 0,4 г/т [5, 6]. Запасы золота на отдельных хвостохранилищах ЮАР составляют десятки тонн [4]. Технозе́мы хвостохранилищ, несмотря на большие объемы, характеризуются относительно низким содержанием золота. Под технозе́мами понимаются искусственно созданные насыпные образования, сформированные при складировании отработанных материалов хвостов обогащения горно-обогатительных комбинатов (ГОК). В России к числу наиболее крупных относятся хвосты золото-извлекательной фабрики (ЗИФ) Олимпиадинского ГОКа. Запасы золота в них составляют первые тонны, при уровне содержания металла 1–2 г/т, редко более. В общей структуре ресурсов и запасов золота России на долю техногенных объектов приходится около 7–12 % золота [4]. По типам минерального сырья различают техногенные месторождения благородных металлов, цветных металлов, железных руд и других видов минерального сырья [7, 8]. В Забайкальском крае кроме техногенных месторождений золота существуют хвостохранилища полиметаллов, олова, молибдена, вольфрама изучение которых ждет своей очереди. В Восточном Забайкалье к числу наиболее крупных техногенных золотосодержащих объектов относятся отвалы техноземов ЗИФ Бaleyского месторождения. По результатам разведочного бурения масса

хвостов здесь оценена в 42 млн т, а запасы золота – в 37 т, что сопоставимо по запасам со средним золоторудным месторождением.

Геохимический состав хвостов обогащения ЗИФ золоторудных месторождений Забайкальского края отличаются по химическому составу, содержаниям элементов-примесей. Отличия обусловлены особенностями геологического строения месторождений, составом исходных руд. Так, химический состав техноземов хвостохранилищ Дарасунского месторождения соответствует породам основного состава, Балецкого месторождения – породам среднего состава (табл. 1).

В Забайкальском крае из рассматриваемых золоторудных месторождений наиболее крупным является Балецкое. По гранулометрическому составу отходы ЗИФ-1 Балецкого месторождения соответствуют илам мелкоалевритовым.

Таблица 1. Средний химический состав техноземов хвостохранилищ золоторудных месторождений Забайкальского края, %

Table 1. Average chemical composition of technozems of tailings dumps of gold deposits of Trans-Baikal Territory, %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Александровское/Alexandrovskoe (n=6)									
57,62	13,37	5,05	0,07	3,32	4,25	2,7	3,36	0,85	0,18
Ключевское/Klyuchevskoe (n=6)									
62,97	13,3	6,58	0,11	3,14	3,34	0,96	2,4	0,37	0,09
Дарасунское/Darasunskoe (n=9)									
48,45	12,67	11,87	0,23	2,66	5,47	7,54	2,04	1,50	0,67
Любавинское/Lyubavinskoe (n=3)									
67,25	17,87	3,9	0,11	0,6	1,89	2,65	1,76	3,97	0,11
Балецкое/Baleyskoe (n=14)									
66,30	12,52	3,52	0,42	2,83	2,83	0,025	3,15	–	–

Примечание: n – число анализов. «–» – нет данных.

Note: n is the number of analyses. «–» – no data available.

Количество сульфидов, среди которых преобладают пирит и марказит, в отложениях ЗИФ Балецкого месторождения составляет 1–1,5 %. Распределение золота в отложениях хвостохранилища неравномерное. По данным фондовых материалов содержание золота в техноземах ЗИФ колеблется от 0,48 до 2,60 г/т при среднем содержании 1,2 г/т (табл. 2). Золото сосредоточено преимущественно в мелких и тонких классах хвостов. По данным фондовых материалов более 90 % золота в хвостах ЗИФ-1 от его общего содержания находится в суммарном классе 0,21+0 мм. Максимальное частное содержание золота (1,4 г/т) отмечается в классе: 0,31+0,21 мм, минимальное (1,1 г/т) в классах 0,53+0,31 и 0,16+0,10 мм [9]. Нанодисперсные формы золота можно отрабатывать с использованием комбинированных физико-технических и физико-химических геотехнологий [10]

В районе Дарасунского месторождения вмещающие породы представлены преимущественно палеозойскими габброидами, Балецкого месторождения – гранодиоритами палеозойского ундинского комплекса. Среди техногенных месторождений золота Забайкальского края наибольшими средними содержаниями золота характеризуются техноземы ЗИФ-1 Балецкого месторождения (табл. 2).

Таблица 2. Средние содержания золота, г/т, в техноземах хвостохранилищ золоторудных месторождений Забайкальского края [9, 10]

Table 2. Average gold content, g/t, in technozems of tailings dumps of gold deposits of the Trans-Baikal Territory [9, 10]

Месторождение Deposit	Площадь хвостохранилищ, га Tailings dumps area, ha	Объем объекта тыс. м ³ /тыс. т Object volume thousand cubic metres/thousand tonnes	Среднее содержание Au, г/т Mean Au content, g/t
Балецкое Baleyskoe	56,2	5350/10436	1,2
Дарасунское Darasunskoe	80	1745/4710,2	0,36
Ключевское Klyuchevskoe	68	4860/11180	0,77
Александровское Aleksandrovskoe	21	1340/3485	0,5
Любавинское Lyubavinskoe	16	190/285	1,79
Карийское Kariyskoe	3,6	143/400	0,35

В последние годы установлено, что на содержание золота в хвостохранилищах влияют процессы перераспределения благородных металлов (Au и Ag) за счет взаимодействия вода–порода [11]. Состав отходов ЗИФ зависит от состава вмещающих пород и состава исходной руды. Отличия отражаются в содержаниях элементов-примесей техноземов золоторудных месторождений, а также в значениях превышения предельно допустимых концентраций (ПДК) элементов относительно почв (табл. 3).

Техногенные образования отработанных и отрабатываемых месторождений оказывают негативное влияние на окружающую среду. Данной тематике посвящены работы многих исследователей [12–22]. Ранее по методике оценки токсичности рудных месторождений, предложенной Р.В. Голевой и др. [22], установлено, что среди техноземов золоторудных месторождений наибольшей экологической опасностью характеризуются хвостохранилища Любавинского и Балецкого месторождений [9]. Значительными превышениями ПДК токсичных элементов в техноземах относительно ПДК почв характеризуются также Дарасунское, Ключевское, Александровское и Карийское золоторудные месторождения (табл. 3).

Таблица 3. Средние содержания элементов-примесей в техноземах хвостохранилищ золоторудных месторождений Забайкальского края, г/т

Table 3. Average content of impurity elements in technozems of tailings dumps of gold deposits of the Trans-Baikal Territory, g/t

Элементы Elements	As	Pb	Zn	Cd	Cu	Sn	Mo	Sb	Ba	Sr
ПДК/МРС [9]	2,0	32,0	23,0	2,0	3,0	53	5,0	4,5	165	600
Балейское/Baleyskoe (n=14)										
x/s	793/355	23/8	44/27	13/-	35/20	10/5	4/2	159/30	440/41	193/37
x/ПДК/x/МРС	397	0,7	15	6,5	12	0,2	0,8	35	2,4	0,3
Дарасунское/Darasunskoe (n=14)										
x/s	318/193	56/27	110/20	-	121/54	10/-	31/21	21/7	687/25	327/18
x/ПДК/x/МРС	159	1,8	4,8	-	40	0,5	6,2	4,7	4,2	0,5
Любавинское/Lyubavinskoe (n=14)										
x/s	1865/122	44/11	91/19	-	30/9	-	23/9	9/1	599/120	159/33
x/ПДК/x/МРС	933	1,4	3,9	-	10	-	4,6	2	3,6	0,3
Карийское/Kariyskoe (n=14)										
x/s	237/91	135/66	47/20	-	146/66	30/7	15/4	68/77	-	-
x/ПДК/x/МРС	119	4	2	-	49	0,6	3	15	-	-
Александровское/Alexandrovskoe (n=14)										
x/s	17/5	15/4	45/4	-	38/13	-	21/2	15/4	911/56	596/10
x/ПДК/x/МРС	8,5	0,5	2,0	-	12,7	-	4,2	3,3	5,5	1
Ключевское/Klyuchevskoe (n=14)										
x/s	378/54	21/7	37/4	-	94/11	-	39/5	15/45	595/62	640/92
x/ПДК/x/МРС	189	0,6	1,6	-	31	-	7,8	3,3	3,6	1,1
Илинское/Ilinskoe (n=3)										
x/s	946/267	18/4	30/5	-	13/9	5/1	1/1	7/1	-	-
x/ПДК/x/МРС	473	0,6	1,3	-	4,3	0,1	0,2	1,5	-	-

Примечание: x – среднее арифметическое; s – стандартное отклонение; n – число анализов.

Note: x is the arithmetic mean, s is the standard deviation, n is the number of analyses.

В техноземах хвостохранилищ среди токсичных элементов максимальными превышениями ПДК характеризуется мышьяк. Так, в техноземах Любавинского месторождения превышение ПДК относительно почв составляет в 933 раза, Балейского месторождения – в 397 раз (табл. 2).

Таким образом, химический состав техноземов хвостохранилищ золоторудных месторождений Забайкальского края зависит от состава вмещающих пород районов золоторудных месторождений. Элементный состав хвостов рассматриваемых хвостохранилищ зависит от элементного состава исходных руд. Эти отличия выражаются в значениях превышения ПДК техноземов относительно ПДК почв. В техноземах хвостохранилищ отмечаются аномально высокие превышения ПДК As относительно ПДК As в почвах. Среди хвостохранилищ золоторудных месторождений Забайкалья наибольшими объемами хвостохранилищ и наиболее высокими содержаниями золота характеризуются хвостохранилища Балейского месторождения, со средними содержаниями золота 1,2 г/т. Оработка зарубежных хвостохранилищ ведется при содержаниях золота от 0,5 до 1,5 г/т. Все Забайкаль-

ские хвостохранилища, кроме хвостохранилища Карийского месторождения, соответствуют этим значениям.

Заключение

По содержаниям золота хвостохранилища Забайкальских золоторудных месторождений в целом соответствуют техногенным месторождениям золота ($Au > 0,4$ г/т). Определены следующие средние содержания золота в техноземах хвостохранилищ Забайкальского края: Любавинское – 1,79 г/т, Балейское – 1,20 г/т, Ключевское – 0,77 г/т, Александровское – 0,5 г/т, Карийское – 0,35 г/т. Среди хвостохранилищ золоторудных месторождений наибольшими объемами выделяются хвостохранилища Балейского месторождения – 5350 (тыс. м³). Золото сосредоточено преимущественно в мелких и тонких классах хвостов от –0,21 до +0 мм. Химический и элементный состав техноземов хвостохранилищ зависит от состава вмещающих пород и исходных руд. По содержаниям токсичных элементов в техноземах выделяется мышьяк. Кратные значения ПДК хвостохранилища Любавинского месторождения относительно ПДК почв достигает 933.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юргенсон Г.А. Геологические исследования и горнопромышленный комплекс Забайкалья: история, современное состояние, проблемы, перспективы развития. К 300-летию основания Приказа рудокопных дел. – Новосибирск: Наука, 1999. – 574 с.

2. Абрамов Б.Н., Эпова Е.С., Манзырев Д.В. Геоэкологические проблемы отработки рудных месторождений золота в Восточном Забайкалье // География и природные ресурсы. – 2019. – № 2. – С. 103–111.
3. Харитонов Ю.Ф. Расширение сырьевой базы действующих золоторудных предприятий Забайкалья // Недропользование – XXI век. – 2006. – № 1. – С. 43–47.
4. Макаров В.А., Брагин В.И., Малыхин Е.В. Минералого-геохимические особенности хвостов обогащения золотых руд Олимпиадинского ГОКа и оценка возможности их повторной переработки // Цветные металлы и минералы: Сборник докладов IX Международного конгресса. – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2017. – С. 834–842.
5. Harris S.L. Precious metals recovery from low-grade resources // Journal of Metals. – 1986. – Vol. 38. – № 6. – P. 29–30.
6. Wesser J.A. Gone but not forgotten // Mining Journal – 1987. – Vol. 301. – № 79-23. – P. 18–20.
7. Макаров А.Б., Хасанова Г.Г., Талалай А.Г. Техногенные месторождения: особенности исследований // Известия Уральского государственного горного университета. – 2019. – № 3 (55). – С. 58–62.
8. Рассказов И.Ю., Грехнев Н.И., Александрова Т.Н. Техногенные месторождения в отвалах горно-обогатительных комбинатов Дальневосточного региона // Тихоокеанская геология. – 2014. – Т. 33. – № 1. – С. 102–114.
9. Шумилова Л.В., Лесков А.С. Повышение эффективности выщелачивания золота из техногенных месторождений Забайкалья // Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов. XIV Международная научно-практическая конференция: в 3-х ч. – Чита: Забайкальский государственный университет, 2014. – С. 220–226.
10. Секисов А.Г., Рубцов Ю.И., А.Ю. Лавров А.Ю., А.И. Трубачев А.И. Геотехнологии освоения месторождений природно-техногенного минерального сырья Восточного Забайкалья // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2021. – № 3-2. – С. 133–142.
11. Хусаинова А.Ш., Калинин Ю.А., Гаськова Щ.Л., Бортникова С.Б. Типоморфная характеристика золота из хвостохранилищ колчеданно-полиметаллических месторождений Сибири // Георесурсы. – 2021. – Т. 23. – № 3. – С. 149–163.
12. Б.Н. Абрамов, О.В. Еремин, Р.А. Филенко, Т.Г. Цыренов Оценка потенциальной экологической опасности природно-техногенных комплексов рудных месторождений Восточного Забайкалья // Геосферные исследования. – 2020. – № 2. – С. 64–75.
13. Макаров А.Б., Талалай А.Г., Гуман О.М., Хасанова Г.Г. Техногенные месторождения и особенности их воздействия на природную окружающую среду // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2022. – № 3. – С. 120–129.
14. Абрамов Б.Н. Оценка токсичности хвостохранилищ рудных месторождений Забайкальского края // Горно-информационно-аналитический бюллетень. – 2021. – № 11. – С. 136–145.
15. Абрамов Б.Н. Геоэкологическая характеристика природно-техногенных комплексов свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья // Вестник Воронежского университета. Серия геология. – 2022. – № 1. – С. 67–76.
16. Heavy metal speciation with prediction model for heavy metal mobility and risk assessment in mine-affected soils / Y. Ahn, H. Yun, K. Pandi, S. Park, M. Ji, J. Choi // Environmental science and pollution research international. – 2020. – Vol. 27. – № 3. – P. 3213–3223.
17. Distribution of zinc, copper, and iron in the tailings dam of an abandoned mine in Shimokawa, Hokkaido, Japan / K. Khoeurn, A. Sasaki, S. Tomiyama, T. Igarashi // Mine water and the environment. – 2019. – Vol. 38. – № 1. – P. 119–129.
18. The spatial assessment of acid mine drainage potential within a low-grade ore dump: the role of preferential flow paths / M. Shahhosseini, F.D. Ardejani, M. Amini, L. Ebrahimi // Environmental earth sciences. – 2020. – Vol. 79. – P. 28.
19. Metal content of stream sediments as a tool to assess remediation in an area recovering from historic mining contamination / M. Gutiérrez, X. Qiu, Z.J. Collette, Z.T. Lurvey // Minerals. – 2020. – Vol. 10 (3). – P. 247.
20. Assessment of potentially toxic elements in technosols by tailings derived from Pb-Zn-Ag mining activities at San Quintín (Ciudad Real, Spain): some insights into the importance of integral studies to evaluate metal contamination pollution hazards / M.L. García-Lorenzo, E. Crespo-Feo, J. Esbrí, P. Higuera, P. Grau, I. Crespo, R. Sánchez-Donoso // Minerals. – 2019. – Vol. 9(6). – P. 346.
21. Pollution indices and sources appointment of heavy metal pollution of agricultural soils near the thermal power plant / E. Saljnikov, V. Mrvic, D. Čakmak, D. Jaramaz, V. Perović, S. Antić-Mladenović, P. Pavlović // Environmental geochemistry and health. – 2019. – Vol. 41. – № 5. – P. 2265–2279.
22. Голева Р.В., Иванов В.В., Куприянова И.И., Маринов Б.Н., Новикова М.И., Шпанов Е.П., Шурига Т.Н. Экологическая оценка потенциальной токсичности рудных месторождений (методические рекомендации). – М.: РИЦВИМС, 2001. – 53 с.

Информация об авторах

Баир Намжилевич Абрамов, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии и рудогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Россия, 672014, г. Чита, ул. Недорезова, 16а. b_abramov@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8905-1677>

Поступила: 28.04.2023

Прошла рецензирование: 25.09.2023

Принята к публикации: 23.05.2024

REFERENCES

1. Yurgenson G.A. *Geological research and mining and industrial complex of Transbaikalia: history, current state, problems, development prospects. To the 300th anniversary of the foundation of the Order of Mining Affairs*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1999. 574 p. (In Russ.)

2. Abramov B.N., Epova E.S., Manzyrev D.V. Geocological problems of mining gold ore deposits in Eastern Transbaikalia. *Geography and Natural Resources*, 2019, no. 2, pp. 103–111. (In Russ.)
3. Kharitonov Yu.F. Expansion of the raw material base of existing gold mining enterprises in Transbaikalia. *Subsoil use – XXI century*, 2016, no. 1, pp. 43–47. (In Russ.)
4. Makarov V.A., Bragin V.I., Malykhin E.V. Mineralogical-geochemical features and recycling assessment of gold ore processing tailings at Olimpiadinkii mining and processing plant. *Non-Ferrous Metals & Minerals. Book of Papers of the Ninth International Congress*. Krasnoyarsk, Science and Innovation Center Publ., 2017. pp. 834–842. (In Russ.)
5. Harris S.L. Precious metals recovery from low-grade resources. *Journal of Metals*, 1986, vol. 38, no. 6, pp. 29–30.
6. Wesser J.A. Gone but not forgotten. *Mining Journal*, 1987, vol. 301, no. 79-23, pp. 18–20.
7. Makarov A.B., Khasanova G.G., Talalay A.G. Technogenic deposits: research features. *News of the Ural State Mining University*, 2019, no. 3 (55), pp. 58–62. (In Russ.)
8. Rasskazov I.Yu., Grekhnev N.I., Aleksandrova T.N. Anthropogenic deposits inside dumps of ore-dressing and processing enterprises of the Far East region. *Tikhookeanskaya geologiya*, 2014, vol. 33, no. 1, pp. 102–114. (In Russ.)
9. Shumilova L.V., Leskov A.S. Improving the efficiency of gold leaching from technogenic deposits in Transbaikalia. *Kulagin readings: technique and technologies of production processes. XIV International Scientific and Practical Conference*. Chita, Transbaikalia State University Publ., 2014. pp. 220–226. (In Russ.)
10. Sekisov A.G., Rubtsov Yu.I., Lavrov A.Yu., Trubachev A.I. Geotechnologies for natural mineral mining and manmade deposit treatment in Eastern Transbaikalia. *Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)*, 2021, no. 3-2, pp. 133–142. (In Russ.)
11. Khusainova A.Sh., Kalinin Yu.A., Gaskova O.L., Bortnikova S.B. Typomorphic characteristic of gold from tailings of pyrite-polymetallic deposits of Siberian. *Georesources*, 2021, vol. 23, no. 3, pp. 149–163. (In Russ.)
12. Abramov B.N., Eremin O.V., Filenko R.A., Tsyrenov T.G. Assessment of potential environmental hazards of natural and man-made complexes of ore deposits (Eastern Transbaikalia, Russia). *Geosphere Research*, 2020, no. 2, pp. 64–67. (In Russ.)
13. Makarov A.B., Talalay A.G., Guman O.M., Hasanova G.G. Anthropogenic deposits and their impact on the natural environment. *Minerals and Mining Engineering*, 2022, no. 1, pp. 120–129. (In Russ.)
14. Abramov B.N. Toxicity assessment of mine tailings ponds in Transbaikalia. *Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)*, 2021, no. 11, pp. 136–145. (In Russ.)
15. Abramov B.N. Geocological characteristics of natural-technogenic complexes of lead-zinc deposits in the Eastern Transbaikalia. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology*, 2022, no. 1, pp. 67–76. (In Russ.)
16. Ahn Y., Yun H., Pandi K., Park S., Ji M., Choi J. Heavy metal speciation with prediction model for heavy metal mobility and risk assessment in mine-affected soils. *Environmental science and pollution research international*, 2020, vol. 27, no. 3, pp. 3213–3223.
17. Khoeurn K., Sasaki A., Tomiyama S., Igarashi T. Distribution of zinc, copper, and iron in the tailings dam of an abandoned mine in Shimokawa, Hokkaido, Japan. *Mine water and the environment*, 2019, vol. 38, no. 1, pp. 119–129.
18. Shahhosseini M., Ardejani F.D., Amini M., Ebrahimi L. The spatial assessment of acid mine drainage potential within a low-grade ore dump: the role of preferential flow paths. *Environmental earth sciences*, 2020, vol. 79, 28.
19. Gutiérrez M., Qiu X., Collette Z.J., Lurvey Z.T. Metal content of stream sediments as a tool to assess remediation in an area recovering from historic mining contamination. *Minerals*, 2020, vol. 10 (3), 247.
20. García-Lorenzo M.L., Crespo-Feo E., Esbrí J., Higuera P., Grau P., Crespo I., Sánchez-Donoso R. Assessment of potentially toxic elements in technogenic tailings derived from Pb-Zn-Ag mining activities at San Quintín (Ciudad Real, Spain): some insights into the importance of integral studies to evaluate metal contamination pollution hazards. *Minerals*, 2019, vol. 9 (6), 346.
21. Saljnikov E., Mrvic V., Čakmak D., Jaramaz D., Perović V., Antić-Mladenović S., Pavlović P. Pollution indices and sources appointment of heavy metal pollution of agricultural soils near the thermal power plant. *Environmental geochemistry and health*, 2019, vol. 41, no. 5, pp. 2265–2279.
22. Goleva R.V., Ivanov V.V., Kupriyanova I.I., Marinov B.N., Novikova M.I., Shpanov E.P., Shuriga T.N. *Environmental assessment of potential toxicity of ore deposits (methodological recommendations)*. Moscow, RICVIMS Publ., 2001. 53 p. (In Russ.)

Information about the authors

Bair N. Abramov, Dr. Sc., Leading Researcher, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 16a, Nedorezov street, Chita, 672014, Russian Federation. b_abramov@mail.ru

Received: 28.04.2023

Revised: 25.09.2023

Accepted: 23.05.2024

УДК 550.4/.7:553.661.2.061.14/15+621.039.86:546.221 (470.22)

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4388

Шифр специальности ВАК: 1.6.3

Влияние атмосферы и биологической деятельности на формирование сульфидов архейского колчеданного Центрально-Вожминского месторождения (Карелия)

С.В. Высоцкий, Т.А. Веливецкая, А.В. Игнатьев, А.В. Асеева✉

Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН, Россия, г. Владивосток

✉i@aaseeva.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена необходимостью получения новых знаний о ранних этапах зарождения и развития Земли. Мощным инструментом для выяснения процессов, протекавших в архее и палеопротерозое, является анализ распределения изотопов серы в сульфидных минералах. В комплексе с другими данными геохимия изотопов позволяет установить источники серы для сульфидов древних вулканогенно-осадочных месторождений; геохимические факторы, влияющие на архейское колчеданное рудообразование; корректировать генетические модели и определять степень влияния бактерий на процесс минералообразования. *Цель:* с помощью анализа изотопов определить источники серы при формировании колчеданных месторождений, оценить влияние бактерий на процесс минералообразования. Выявленные особенности могут быть более широко применены к колчеданным месторождениям в разных районах мира. *Объекты.* Изученные образцы получены из керна скважин мезо-архейского вулканогенно-осадочного сульфидного Центрально-Вожминского месторождения, входящего в состав Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса Карельского кратона. *Методы.* Минералогические исследования образцов пород и руд выполнены с использованием оптической микроскопии; сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Для сульфидных минералов месторождения выполнен анализ соотношений четырех стабильных изотопов серы ($^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$). *Результаты.* Полученные результаты показывают, что сера в сульфидах имеет полигенный источник. Сульфиды обладают как положительными, так и отрицательными значениями $\Delta^{33}\text{S}$, что указывает на присутствие серы, образовавшейся в результате УФ-фотолиза в атмосфере и включенной в минералы. В образовании сульфидных минералов аутигенного пирита принимала участие сульфатная сера морской воды фотолитического генезиса. Этот пирит характеризуется отрицательной аномалией $\Delta^{33}\text{S}$ ($\sim -0,4\text{‰}$). Узкий диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ ($-2,64\text{‰} < 0 < +4,27\text{‰}$) присущ сульфидам, кристаллизовавшимся в результате биологической сульфатредукции. Элементарная сера фотолитического генезиса, мобилизованная из вмещающих осадочных пород гидротермальными растворами, обладает положительной аномалией $\Delta^{33}\text{S}$ (до $+1,6\text{‰}$). Она принимала участие в формировании массивных сульфидных руд.

Ключевые слова: изотопные отношения серы, архейская атмосфера, осадочные сульфиды, бактерии, Сумозерско-Кенозерский зеленокаменный пояс, Карелия

Благодарности: Работа выполнена при поддержке грантов Российского Научного фонда № 21-17-00076, <https://rscf.ru/project/21-17-00076/>.

Для цитирования: Влияние атмосферы и биологической деятельности на формирование сульфидов архейского колчеданного Центрально-Вожминского месторождения (Карелия) / С.В. Высоцкий, Т.А. Веливецкая, А.В. Игнатьев, А.В. Асеева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 111–120. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4388

UDC 550.4/.7:553.661.2.061.14/15+621.039.86:546.221 (470.22)

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4388

Atmosphere and biological impact during sulfide formation in the Archean Central-Vozhma sulfide deposit (Karelia)

S.V. Vysotskiy, T.A. Velivetskaya, A.V. Ignatiev, A.V. Aseeva✉

Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

✉i@aaseeva.ru

Abstract. Relevance. The need of new knowledge about the early stages of the Earth. Sulfur isotope analysis of sulfide minerals is a powerful tool to understand the processes during the Archaean and Paleoproterozoic. Combined with other data, isotope geochemistry provides an insight into sulfur sources of sulfides from ancient sulfide volcanosedimentary deposits; geochemical factors affecting Archaean sulfide volcanosedimentary ore formation; adjust genetic models and determine the degree of influence of bacteria on the mineral formation. **Aim.** To identify the sources of sulfur during the formation of sulfide deposits via isotope analysis, and to evaluate bacteria affect mineral formation. **Objects.** They were obtained from the core of boreholes of Mesoarchaeon volcanosedimentary sulfide Central-Vozhma deposit, being a part of the Sumozersko-Kenozersky greenstone belt of the Karelian craton. **Methods.** Mineralogical studies of rock and ore samples were carried out using optical microscopy; scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The ratios of four stable sulfur isotopes were analyzed in sulfide minerals of the deposit ($^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$). **Results.** The results obtained demonstrated the polygenic source of sulfur in sulfides. The sulfides have both positive and negative $\Delta^{33}\text{S}$ values, indicating the presence of atmospheric sulfur formed under UV photolysis during mineral formation. Sulfide minerals include the following components: Seawater sulfate sulfur of photolytic genesis showed a negative anomaly $\Delta^{33}\text{S}$ ($\sim -0.4\text{‰}$). It was the source of authigenic pyrite. Sulfides crystallized as a result of biological sulfate reduction demonstrated a narrow range of $\delta^{34}\text{S}$ values ($-2.64\text{‰} < 0 < +4.27\text{‰}$). Elemental sulfur of photolytic genesis mobilized from the host sedimentary rocks by hydrothermal fluids. This sulfur, with a positive $\Delta^{33}\text{S}$ anomaly (up to $+1.6\text{‰}$) took part in the massive sulfide ores formation.

Keywords: sulfur isotope composition, Archean atmosphere, sedimentary sulfides, bacteria, Sumozersky-Kenozersky greenstone belt, Karelia

Acknowledgements: The research was supported by the grant of the Russian Scientific Foundation no. 21-17-00076, <https://rscf.ru/project/21-17-00076/>.

For citation: Vysotskiy S.V., Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Aseeva A.V. Atmosphere and biological impact during sulfide formation in the Archean Central-Vozhma sulfide deposit (Karelia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 111–120. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4388

Введение

Одним из свидетельств древнейших следов жизни на Земле являются находки фоссилизованных остатков простейших микроорганизмов (бактерий), органическая часть которых замещена различными минералами (кварцем, гематитом, пиритом и др.), что позволило им сохраняться длительное время [1–5 и др.]. Хотя современные исследования, основанные на морфологических, геохимических и изотопных данных, дают основания предполагать, что в архее, 3,5–2,5 миллиарда лет назад, жизнь была относительно широко распространена и развита [2], принадлежность некоторых биоформ органическим остаткам ставится некоторыми авторами под сомнение [6].

Дополнительным фактором для решения проблемы могут быть соотношения изотопов серы в сульфидах предполагаемых микрофоссилий. Ком-

бинированные значения $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{34}\text{S}$ позволяют идентифицировать атмосферные, гидросферные и биологические процессы в общем круговороте серы в архее [7, 8 и др.]. Здесь приводятся новые данные о предполагаемых сульфидизированных микрофоссилиях из углеродистых сланцев Карелии и соотношении изотопов серы в них.

Краткая геологическая характеристика объекта исследования

Изученные образцы получены из керна скважины вулканогенно-осадочного месторождения, которое находится в Каменноозерской структуре Сумозерско-Кенозерского зеленокаменного пояса, расположенного в юго-восточной части Карельского кратона (рис. 1). Центральнo-Вожминское является одним из более чем десяти вулканогенно-осадочных сульфидных рудопрооявлений и место-

рождений, исследованных здесь разведочным бурением в конце прошлого века. Нами они относятся к бимодально-мафитовому типу вулканогенно-осадочных месторождений массивных сульфидных руд [9]. В вулканических породах этого типа месторождений преобладают лавы базальт-андезит-риолитовые и пирокластические породы. Для оруденения характерны залежи пластообразной формы, мощностью от нескольких сантиметров до первых десятков метров, залегающие на различных стратиграфических уровнях. В минеральном составе руд преобладают пирит и пирротин с небольшой примесью сульфидов цветных металлов [10]. Обычно эти месторождения маркируют собой гидротермальные поля, связанные с островодужными вулканами и центрами задугового спрединга.

Центрально-Вожминское месторождение приурочено к линзе углеродсодержащих и альбит-

кварц-серицит-хлоритовых сланцев, зажатых между серпентинитами – западной и восточной частями Вожминского ультрабазитового массива [10–12]. Колчеданы представлены богатыми вкрапленными и тонко-вкрапленными массивными и полосчатыми рудами. Мощность отдельных прослоев колеблется от нескольких метров до 100 м. В рудах наблюдается хорошая сохранность слоистых текстур. Минеральный состав руд преимущественно пиритовый или пирротин-пиритовый, в незначительном количестве встречаются сфалерит, халькопирит, реже галенит (в единичных зернах). Среднее содержание полиметаллов невысокое (Co~0,003 %, Ni~0,02 %, Cu~0,038 %, Zn~0,13 %). Для исследования были отобраны образцы из керна скважины С-39 с различных глубин, из зон с мелко-вкрапленными и богатыми колчеданными рудами (горизонты 212,55 и 303,9).

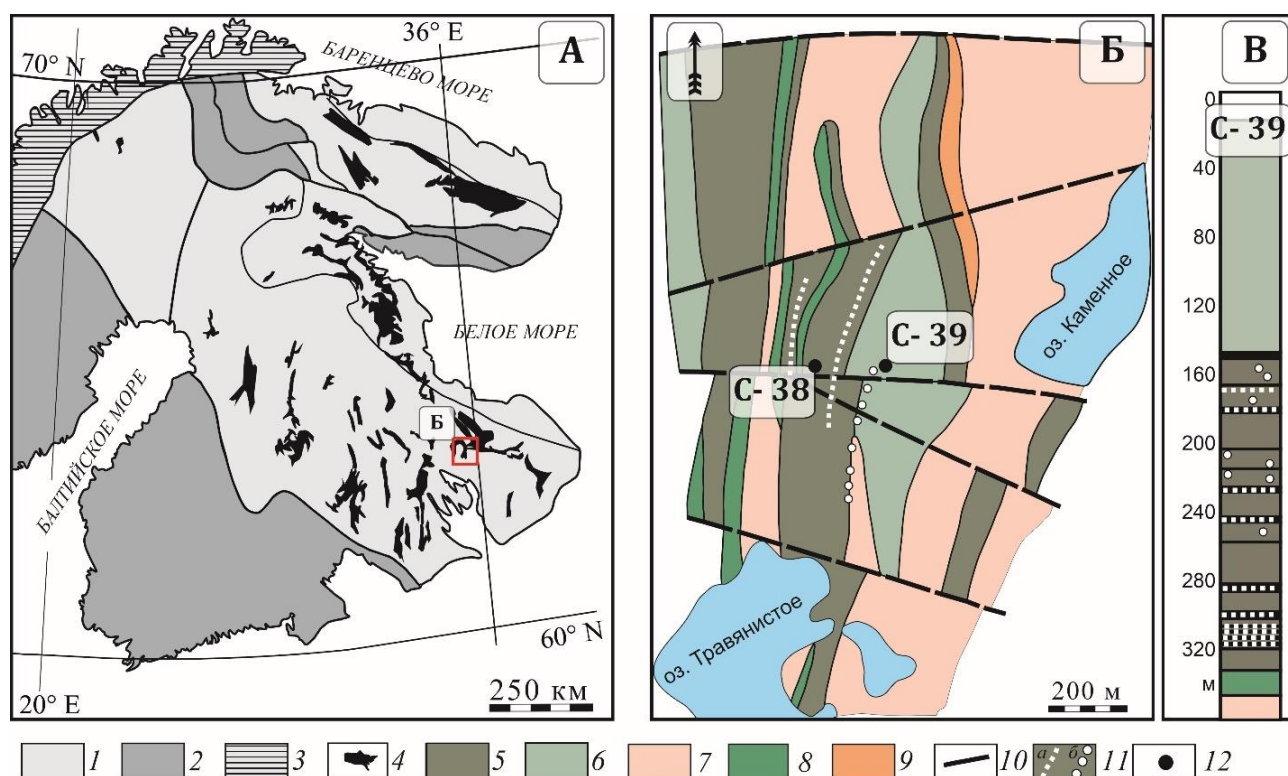


Рис. 1. Схема геологического строения Фенноскандинавского щита (а) и Центрально-Вожминского участка Каменноозерской структуры (б) по [11, 12] с изменениями. А: 1 – архейская кора; 2 – палеопротерозойская кора; 3 – каледониды, байкалиды и неопротерозойские образования; 4 – архейские зеленокаменные и парагнейсовые пояса. Б: 5 – вулканогенно-осадочная толща средне-кислого состава, 6 – метабазальты, 7 – серпентиниты по перидотитам, 8 – дайки габбродиоритов, 9 – дайки габбропироксенитов, 10 – разрывные нарушения, 11 – колчеданные руды: а) богатые, б) вкрапленные, 12 – скважины. В – стратиграфическая колонка скважины С-39

Fig. 1. Geological sketch of the Fennoscandian Shield (a) and the Central Vozhma zone of the Kamennoozerskaya formation (b) according to [11, 12], with modifications. A: 1 – Archean crust; 2 – Paleoproterozoic crust; 3 – Caledonides, Baikhalides and Neoproterozoic formations; 4 – Archean greenstone and Paragneissic belts. Б: 5 – volcanogenic-sedimentary strata of intermediate rocks, 6 – metabasalts, 7 – serpentinites after peridotites, 8 – gabbro-diorite dikes, 9 – gabbro-pyroxenite dikes, 10 – faults, 11 – volcanogenic massive sulfides: а) rich ores, б) disseminated ores, 12 – boreholes. В – stratigraphic column C-39

Методы исследования

Анализы минералов выполнены в лаборатории рентгеновских методов Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН на электронном микроанализаторе JEOL JXA 8100 (Япония) с тремя волновыми спектрометрами и ЭДС спектрометром INCA (Англия) с разрешением 137 эВ на линии MnK_{α} при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда $1 \cdot 10^{-8}$ А. При точечном изучении минералов анализируемый объем материала составляет от 1 до 3 мкм. Для получения электронных изображений использовался режим сканирования отраженных электронов. В качестве стандартов использовались чистые металлы, стекла и минералы, проанализированные другими методами, а также набор стандартов MAC. В расчетах общее Fe эквивалентно Fe^{+2} .

Изображения минералов и предполагаемых микрофоссилий получены в лаборатории микро- и наноисследований Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе TESCAN LYRA 3 XMN (катод Шоттки) с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford AZtec Energy.

Анализы изотопов серы выполнены в лаборатории стабильных изотопов Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН локальным лазерным методом [13]. Соотношение изотопов серы измеряли на массах 127 ($^{32}SF_5^+$), 128 ($^{33}SF_5^+$), 129 ($^{34}SF_5^+$) в трехлучевом режиме на масс-спектрометре MAT-253. Результаты измерений $\delta^{33}S_{изм}$ ‰ и $\delta^{34}S_{изм}$ ‰ приведены относительно международного стандарта VCDT. Точность определения $\delta^{34}S \pm 0,20$ ‰ (1 σ), $\delta^{33}S \pm 0,15$ ‰ (1 σ) и $\Delta^{33}S$ определено с ошибкой не более $\pm 0,05$ ‰ во включениях сульфидов с пространственным разрешением около 100 мкм. Изотопные отношения в образцах были измерены относительно эталонного газа SF_6 , откалиброванного по международным стандартам IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3 и NBS-123. Воспроизводимость результатов (1 σ) в повторных анализах международного стандарта IAEA-S-1 составила 0,15, и 0,02 ‰ для $\delta^{34}S$ и $\Delta^{33}S$, соответственно, с кратером абляции 100 мкм в поперечнике и 40 мкм в глубину.

Особенности сульфидной минерализации

Колчеданы представлены богатыми вкрапленными и тонко-вкрапленными матовыми, массивными и полосчатыми рудами. Минеральный состав руд преимущественно пиритовый или пирротин-пиритовый, в незначительном количестве встречаются сфалерит, халькопирит, реже галенит (в единичных зернах). Полученные нами данные по минералогии месторождения хорошо коррелируют с результатами исследований, ранее проведенных Л.В. Кулешевич [12] и С.В. Высоцким с соавтора-

ми [9]. Мощность отдельных прослоев колеблется от нескольких метров до 100 м. В рудах наблюдается хорошая сохранность слоистых текстур (рис. 2), они слабо дислоцированы, метаморфизм не превышает зеленосланцевой фации. Форма выделений сульфидов разнообразна – глобулы, фрамбоиды, кубические кристаллы, сростки неправильной формы и пр. Типы микротекстур хорошо соотносятся с порядком кристаллизации сульфидных минералов.

Можно выделить две основные генерации сульфидов: (1) диагенетический пирит (diagenetic – DIA), который, как считается, образовался в осадке ниже границы осадок–вода при кристаллизации из поровых растворов, и (2) эпигенетические сульфиды (epigenetic – EPI), которые образовались при поступлении гидротермальных растворов в разной степени литифицированную породу (табл. 1).

Таблица 1. Парагенетическая и морфологическая классификация сульфидов в рудах Центральной Вожмы

Table 1. Paragenetic and morphological classification of sulfides in the ores of Central Vozhma

DIA	EPI
Фрамбоидальный пирит Pyrite framboid	Крупные кристаллы сульфидов Coarse sulfide crystals
Мелкие идиоморфные кристаллы пирита Fine euhedral pyrite crystals	Сульфидные прожилки Pyrite veinlet
Сфероидальный и трубчатый пирит Orbicular and pipe pyrite	Пирротин, сульфиды цветных металлов Pyrrhotite, nonferrous metal sulfides

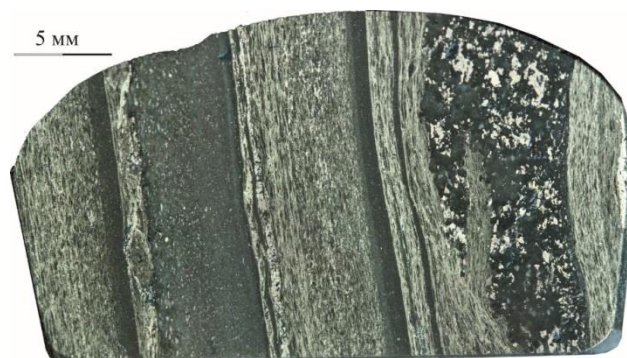


Рис. 2. Пример тонкой слоистой текстуры колчеданных руд Центрально-Вожминского месторождения. Полированный анишлиф, отраженный свет, обр. C39-303,9б. На фото слои с тонкозернистым аутигенным пиритом переслаиваются с пирит-пирротиновыми прослоями

Fig. 2. Example of a fine foliation texture of sulfide ores from the Central Vozhma deposit. Polished sample, reflected light, number C39-303,9b. Fine-grained authigenic pyrite layers are interlayered with pyrite-pyrrhotite layers

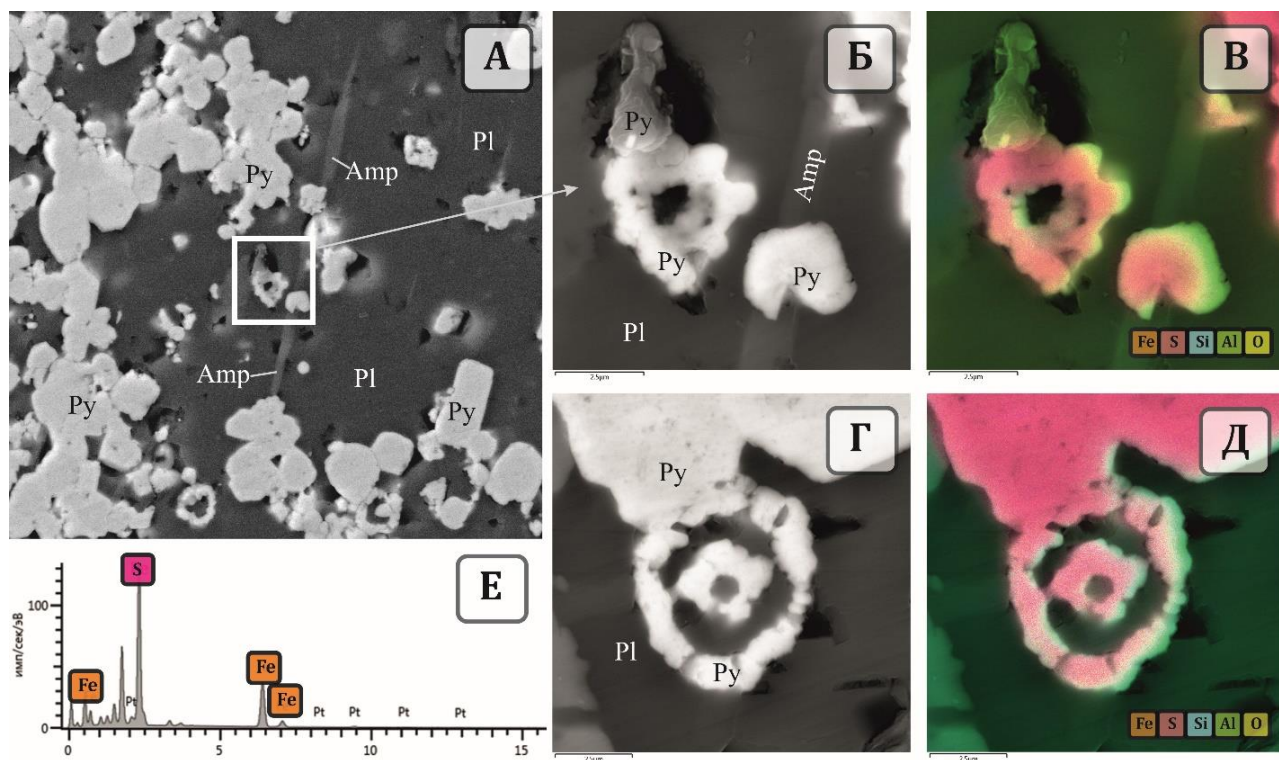


Рис. 3. Диагенетический пирит в метасадочных породах Центрально-Возжинского месторождения (электронный микроскоп, режим обратно-рассеянных электронов): А) общий вид; Б) трубчатые агрегаты пирита; В) элементная карта участка Б; Г) фрамбоид, сложенный пиритом; Д) элементная карта участка Г; Е) спектр диагенетического пирита, напыление платиной

Fig. 3. Diagenetic pyrite in metasedimentary rocks of the Central Vozhma deposit (EM, BSE): А) general view; Б) pipe aggregates of pyrite; В) elemental map of site Б; Г) pyrite framboid; Д) elemental map of site Г; Е) pyrite spectra, Pt film as a coating

Диагенетический (аутигенный) пирит формируется в виде тонкозернистого агрегата сфероидов, глобул, трубчатых образований, сростков неправильной формы, а также рассеянных кристаллов кубической и неправильной формы размером от нескольких микрон до нескольких десятков микрон (рис. 3).

При диагенезе и последующем метаморфизме аутигенный пирит подвергается перекристаллизации и частично аккретируется в редкие достаточно крупные, часто хорошо ограненные кристаллы, в которых появляются мелкие включения халькопирита, галенита и сфалерита. Крупные кристаллы пирита обычно ассоциируют с кристаллами пирротина. В зонах деформированных руд с наложенными ассоциациями содержание пирротина возрастает до 10–15 %.

Эпигенетические сульфиды образуются в результате импульсного поступления (имплозии) в осадок порций высокотемпературных гидротермальных растворов. Они формируют крупные кристаллы, часто идиоморфные, и их сростки, а также послойные прожилки сплошных сульфидных руд. Хотя эпигенетические сульфиды преимущественно

пирит-пирротинные, среди них часто присутствуют отдельные кристаллы халькопирита, галенита и сфалерита. По данным минералогических термометров рудные минералы образовывались в интервале температур 300–430 °С [12], что подтверждается также присутствием селена в галените [9].

Изотопия серы

Диагенетический пирит (пирит глобулярный, фрамбоидальный, трубчатый) характеризуется небольшими значениями $\delta^{34}\text{S}$ ($-0,19\text{‰} < 0 < -0,76\text{‰}$) и отрицательной аномалией $\Delta^{33}\text{S}$ ($\sim -0,4\text{‰}$) (табл. 2). Его более крупные идиоморфные и ксеноморфные сростки имеют меньшие значения $\delta^{34}\text{S}$ ($-2,1\text{‰} < 0 < -2,9\text{‰}$) и такие же отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ ($\sim -0,4\text{‰}$). Кристаллизация пирита из поровой воды происходит из фотолитического сульфата, о чем свидетельствует отрицательная аномалия $\Delta^{33}\text{S}$. Тренд изменения соотношения главных изотопов серы ($\delta^{34}\text{S}$) начинается на линии архейского фотолитического тренда (рис. 4) и вытягивается в область отрицательных значений $\delta^{34}\text{S}$, сохраняя при этом отрицательную аномалию $\Delta^{33}\text{S}$.

Таблица 2. Репрезентативный состав изотопов серы сульфидов скважины 39 Центрально-Возжминского месторождения

Table 2. Representative composition of sulfur isotopes in sulfides of borehole 39 of the Central Vozhma oil-field

№ образца Sample no.	$\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$	$\Delta^{33}\text{S}_{\text{VCDT}}$	$\Delta^{36}\text{S}_{\text{VCDT}}$
		‰	
C39-212,55	2,98	-0,425	0,436
C39-212,55	3,14	-0,94	0,002
C39-212,55	4,27	-0,648	-0,322
C39-212,55	5,05	0,576	-0,525
C39-212,55	5,67	1,662	-1,429
C39-212,55	5,65	1,347	-1,539
C39-212,55	4,55	0,19	-0,35
C39-212,55	6,16	1,349	-1,046
C39-303,96	-1,04	-0,318	0,299
C39-303,96	-0,74	-0,285	0,494
C39-303,96	-0,22	-0,293	0,612
C39-303,96	-0,19	-0,347	0,606
C39-303,96	-2,89	-0,317	0,524
C39-303,96	-2,82	-0,373	0,637

Эпигенетический пирит с положительными значениями $\delta^{34}\text{S}$ (2,2 ‰ < 6,1 ‰) и преимущественно положительной аномалией $\Delta^{33}\text{S}$ (до +1,6 ‰). Положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$ означают, что в сульфиде присутствует фотохимическая элементарная сера. Изменение изотопии серы происходит постепенно от отрицательных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ в мелких кристаллах пирита во вмещающем рудный прослой осадке, через почти нулевую аномалию на границе осадка и рудного прослоя, до положительной аномалии ($\Delta^{33}\text{S}=+1,6$ ‰) в рудном прослое. Общий тренд изменения изотопов серы параллелен линии архейского фотолитического тренда (рис. 4).

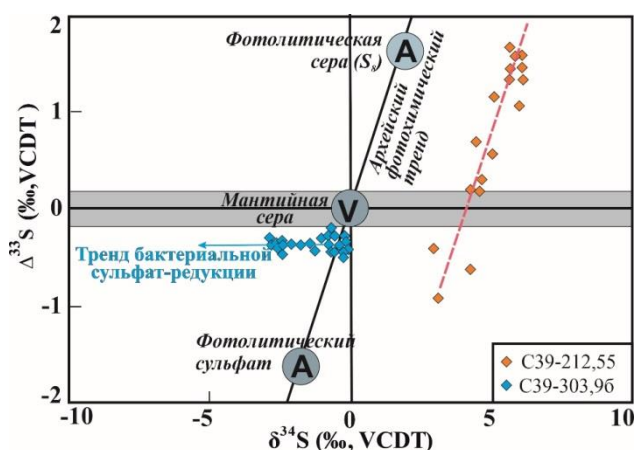


Рис. 4. Состав изотопов серы в сульфиде Центрально-Возжминского месторождения. V – вулканогенная сера, A – фотолитическая сера

Fig. 4. Sulfur isotope composition in sulfides of the Central Vozhma deposit. V – volcanogenic sulfur, A – photolytic sulfur

Обсуждение результатов

Полученные результаты показывают, что сера в сульфиде имеет полигенный источник. Наличие в пирите следов фракционирования изотопов серы, независимо от массы (S-MIF), указывает на серу атмосферного происхождения. Атмосферная сера, которая образует пирит в архейском океане, поступает в основном из двух разных резервуаров: сульфата с отрицательным значением $\Delta^{33}\text{S}$ и элементарной серы с положительным значением $\Delta^{33}\text{S}$ [14].

Сульфат фотолитического генезиса

Для аутигенного пирита, образовавшегося из поровых вод в осадке, характерна отрицательная метка $\Delta^{33}\text{S}$. Отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ указывают на происхождение пиритной серы из фотолитических сульфатов. Относительно небольшие, но постоянные отрицательные значения $\delta^{34}\text{S}$ (до -2,9 ‰) и небольшие отрицательные аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ (~ -0,4 ‰) могут отражать процесс микробной сульфатредукции [14, 15]. Сульфатредуцирующие бактерии в осадках восстанавливают SO_4^{2-} в поровой воде до S^{2-} , что приводит к образованию сульфидов с отрицательными значениями $\delta^{34}\text{S}$ [16, 17]. Кроме того, аргументом в пользу микробной сульфатредукции могут быть обнаруженные биоморфные микро-структуры (сфероидальные, фрамбоидальные, трубчатые) пирита в исследуемом материале (рис. 5).

В кайнозойских осадках трубчатые и фрамбоидальные образования пирита широко распространены в местах выхода гидротермальных или газовых флюидов на морское дно [18]. Считается, что в их образовании принимают участие различные сульфатредуцирующие бактерии, что отражается в облегченном составе изотопов серы. Например, в кайнозойских гидротермальных осадках трога Окинава наблюдался фрамбоидальный пирит ($\delta^{34}\text{S}$ от -13,22 до -44,06 ‰), образование которого связывается с биологической сульфат-редукцией [19].

Хотя диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ в изученных образцах сульфидов не слишком велик для бактериальных процессов, следует принять во внимание, что величина изотопного фракционирования серы ($\delta^{34}\text{S}$) не только контролируется основными метаболическими механизмами, но также зависит от факторов окружающей среды, таких как доступность сульфата и органического субстрата [20]. Поэтому относительно узкий диапазон $\delta^{34}\text{S}$, хотя и не доказывает активную деятельность бактерий, не исключает их участие в процессах, приводящих к минералообразованию на данном месторождении.

Элементарная сера фотолитического генезиса

Положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$ в сульфиде Центрально Возжминского месторождения указывают на присутствие в пирите элементарной фотолитической серы (S_8).

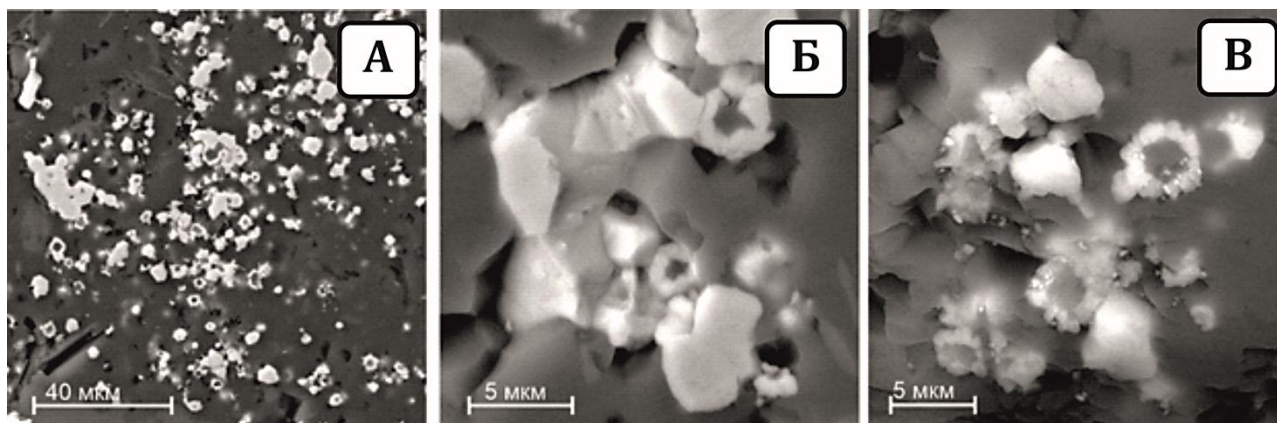


Рис. 5. Биоморфные микроструктуры, содержащиеся в осадочных породах месторождения Вожминское, Карелия: а) многочисленные мелкие округлые и трубчатые формы в углеродсодержащем сланце видны (<10 мкм); б, в) их увеличенные фрагменты

Fig. 5. Biomorphic microstructures preserved in sedimentary rocks of the Vozhma deposit, Karelia: а) multiple tiny rounded and tubular shapes (<10 μm) in the carbonaceous shale; б, в) their zoomed fragments

Элементарная сера с положительными значениями $\Delta^{33}\text{S}$, образовавшаяся в результате фотохимических реакций в бескислородной архейской атмосфере [21] в виде нерастворимых и неакционно-способных частиц, преимущественно доставлялась в осадки, а не перерабатывалась в толще воды.

При поступлении высокотемпературных гидротермальных растворов элементарная сера была мобилизована из осадков и вовлечена в образование пирита. Метаморфогенно-метасоматическая перекристаллизация, сопровождавшаяся мобилизацией и перемещением рудогенных компонентов, в том числе большого количества железа, привела к образованию массивных сульфидных прослоев с большой положительной аномалией $\Delta^{33}\text{S}$.

Считается, что пирит не может образовываться непосредственно из частиц элементарной серы [22]. Для этого необходимы предшественники: либо моносульфид железа, подобный макинавиту (FeS), либо полисульфид, подобный грейгиту (Fe_3S_4). Минералы-предшественники растворяются с образованием водных комплексов FeS , которые затем реагируют с H_2S или полисульфидами с образованием пирита [23].

Перед реакцией с растворенным предшественником пирита для молекул элементарной серы требуется промежуточная стадия для разрыва колец S_8 [23]. Было отмечено, что наличие положительного $\Delta^{33}\text{S}$ часто связано с наличием высокого содержания железа во вмещающей породе, что позволяет предположить важную

роль железа в распаде колец S_8 [7, 15]. Сам же процесс распада колец происходит в осадочных поровых водах, где кольца S_8 и серные цепи, и соединения биологически превращаются в H_2S , например, путем диспропорционирования [24, 25]. Полученный таким путем сероводород участвует в образовании пирита, который получает положительную метку $\Delta^{33}\text{S}$.

Вывод

Полученные результаты показывают, что сера в сульфидах имеет полигенный источник. Сульфиды обладают как положительными, так и отрицательными значениями $\Delta^{33}\text{S}$, что указывает на присутствие серы, образовавшейся в результате УФ-фотолиза в атмосфере и включенной в минералы.

В образовании сульфидных минералов принимала участие:

- сульфатная сера морской воды фотолитического генезиса, из которой кристаллизовался аутигенный пирит с отрицательной аномалией $\Delta^{33}\text{S}$ ($\sim -0,4\text{‰}$). Диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ ($-2,64\text{‰} < 0 < +4,27\text{‰}$), обнаруженный в сульфидах, является вкладом биологической сульфатредукции;
- элементарная сера фотолитического генезиса, которая была мобилизована из вмещающих осадочных пород гидротермальными растворами. Эта сера с положительной аномалией $\Delta^{33}\text{S}$ (до $+1,6\text{‰}$) принимала участие в формировании массивных сульфидных руд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Microfossils of sulphur metabolizing cells in 3.4-billion-year-old rocks of Western Australia / D. Wacey, M.R. Kilburn, M. Saunders, J. Cliff, M.D. Brasier // National Geoscience. – 2011. – Vol. 4. – P. 698–702. DOI: <https://doi.org/10.1038/ngeo1238>
2. SIMS analyses of the oldest known assemblage of microfossils document their taxon-correlated carbon isotope compositions / J.W. Schopf, K. Kitajima, M.J. Spicuzza, A.B. Kudryavtsev, J.W. Valley // PNAS. – 2018. – Vol. 115. – P. 53–58. DOI: 10.1134/S1028334X19040184

3. Мультиизотопный состав серы сульфидов и микрофоссилии мезоархейского колчеданного рудопоявления Лекса Карельского кратона: новые данные о роли абиогенных и биогенных факторов при формировании древнейших руд / С.В. Высоцкий, А.И. Ханчук, Л.В. Кулешевич, А.В. Игнатьев, А.И. Слабунов, Т.А. Веливецкая // ДАН. – 2019. – Т. 485. – С. 65–69. DOI: 10.1134/S1028334X19040184
4. Lepot K. Signatures of early microbial life from the Archean (4 to 2.5 Ga) eon // *Earth-Science Reviews*. – 2020. – Vol. 209. – 103296. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103296>
5. Metabolically diverse primordial microbial communities in Earth's oldest seafloor-hydrothermal jasper / D. Papineau, Z. She, M.S. Dodd, F. Iacoviello, J.F. Slack, E. Hauri, P. Shearing, C.T.S. Little // *Science Advances*. – 2022. – Vol. 8 (15). – 2296. DOI: 10.1126/sciadv.abm2296
6. Volcanogenic pseudo-fossils from the ~3.48 Ga dresser formation, Pilbara, Western Australia / D. Wacey, N. Noffke, M. Saunders, P. Guagliardo, D.M. Pyle // *Astrobiology*. – 2018. – Vol. 18 (6). – P. 539–555. DOI: 10.1089/ast.2017.1734
7. Sulfur sources of sedimentary “buckshot” pyrite in the Auriferous Conglomerates of the Mesoarchean Witwatersrand and Ventersdorp Supergroups, Kaapvaal Craton, South Africa / B.M. Guy, S. Ono, J. Gutzmer, Y. Lin, N.J. Beukes // *Mineralium Deposita*. – 2014. – Vol. 49. – P. 751–775. DOI: 10.1007/s00126-014-0518-3
8. Sulfur isotope and trace element data from ore sulfides in the Noranda district (Abitibi, Canada): implications for volcanogenic massive sulfide deposit genesis / E.R. Sharman, B.E. Taylor, W.G. Minarik, B. Dubé, B.A. Wing // *Mineralium Deposita*. – 2015. – Vol. 50. – P. 591–606. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0559-7>
9. Мультиизотопный состав серы мезоархейских колчеданных месторождений Карельского кратона: значимость для определения источников серы, биогеохимических процессов и генезиса месторождений / С.В. Высоцкий, Т.А. Веливецкая, А.В. Игнатьев, Л.В. Кулешевич, А.И. Слабунов // *Геология и геофизика*, 2022. – Т. 63. – № 11. – С. 1544–1565. DOI: 10.15372/GiG2021176
10. Кулешевич Л.В. Метаморфизм и рудоносность архейских зеленокаменных поясов юго-восточной окраины Балтийского щита. – Петрозаводск: Карельский научный центр, 1992. – 266 с.
11. Геохимия, геохронология цирконов и возраст архейской железорудной толщи Костомукшского зеленокаменного пояса Карельского кратона Фенноскандинавского Щита / А.И. Слабунов, Н.С. Нестерова, А.В. Егоров, Л.В. Кулешевич, В.И. Кевлич // *Геохимия*. – 2021. – Т. 66. – № 4. – С. 291–307. DOI: 10.31857/S0016752521040063
12. Кулешевич Л.В., Белашев Б.З. Колчеданное оруденение в Восточной Карелии (опыт изучения состава и электрофизических свойств пиритов) // *Геология и минералы Карелии*. – Петрозаводск: Карельский научный центр, 1998. – Т. 1. – С. 57–72.
13. Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution / A.V. Ignatiev, T.A. Velivetskaya, S.Y. Budnitskiy, V.V. Yakovenko, S.V. Vysotskiy, V.I. Levitskii // *Chemical Geology*. – 2018. – Vol. 493. – P. 316–326. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.006>
14. Pathways for Neoproterozoic pyrite formation constrained by mass-independent sulfur isotopes / J. Farquhar, J. Cliff, A.L. Zerkle, A. Kamyshtny, S.W. Poulton, M. Claire, D. Adams, B. Harms // *PNAS*. – 2013. – Vol. 110. – P. 17638–17643. DOI: 10.1073/pnas.1218851110
15. New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia / S. Ono, J.L. Eigenbrode, A.A. Pavlov, P. Kharecha, D. Rumble III, J.F. Kasting, K.H. Freeman // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2003. – Vol. 213. – № 1–2. – P. 15–30. DOI: 10.1016/S0012-821X(03)00295-4.
16. Rudnicki M.D., Elderfield H., Spiro B. Fractionation of sulfur isotopes during bacterial sulfate reduction in deep ocean sediments at elevated temperatures // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2001. – Vol. 65 (5). – P. 777–789. DOI: 10.1016/S0016-7037(00)00579-2
17. Seal II R.R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2006. – Vol. 61 (1). – P. 633–677. DOI: 10.2138/rmg.2006.61.12
18. Pyrite-walled tube structures in a Mesoproterozoic sediment-hosted metal sulfide deposit / T.M. Present, K.D. Bergmann, C. Myers, S.P. Slotznick, J.R. Creveling, J. Zieg, W.W. Fischer, A.H. Knoll, J.P. Grotzinger // *GSA Bulletin*. – 2017. – Vol. 130 (3–4). – P. 598–616. URL: <https://resolver.caltech.edu/CaltechAUTHORS:20171031-151355294> (дата обращения 01.09.2023).
19. Mineralogy, geochemistry, and sulfur isotope characteristics of sediment-hosted hydrothermal sulfide minerals from the southern Okinawa Trough / Ya. Yang, Zh. Zeng, X. Yin, X. Wang, Sh. Chen, H. Qi, Z. Chen, B. Zhu // *Acta Oceanologica Sinica*. – 2021. – Vol. 40 (10). – P. 129–143. DOI: 10.1007/s13131-021-1836-9
20. Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record / W.D. Leavitt, I. Halevy, A.S. Bradley, D.T. Johnston // *PNAS*. – 2013. – Vol. 110. – P. 11244–11249. DOI: 10.1073/pnas.1218874110
21. Farquhar J., Bao H., Thiemens M.H. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle // *Science*. – 2000. – Vol. 289 (5480). – P. 756–759. DOI: 10.1126/science.289.5480.756.
22. Rickard D., Luther G.W. III Chemistry of iron sulfides // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107 (2). – P. 514–562. DOI: 10.1021/cr0503658
23. Rickard D., Musmann M., Steadman J.A. Sedimentary sulfides // *Elements*. – 2017. – Vol. 13 (2). – P. 117–122. DOI: 10.2113/gselements.13.2.117
24. Early Archean microorganisms preferred elemental sulfur, not sulfate / P. Philippot, M. van Zuilen, K. Lepot, C. Thomazo, J. Farquhar, M.J. van Kranendonk // *Science*. – 2007. – Vol. 317. – P. 1534–1537. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1145861>
25. Multiple sulfur isotope evidence for bacterial sulfate reduction and sulfate disproportionation operated in mesoarchaeal rocks of the Karelian Craton / S.V. Vysotskiy, T.A. Velivetskaya, A.V. Ignatiev, A.I. Slabunov, A.V. Aseeva // *Minerals*. – 2022. – Vol. 12. – 1143. DOI: <https://doi.org/10.3390/min12091143>

Информация об авторах

Сергей Викторович Высоцкий, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией генетической минералогии и петрологии, главный научный сотрудник Дальневосточного геологического института Дальневосточного отделения РАН, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку, 159. svys@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5194-5616>

Татьяна Алексеевна Веливецкая, кандидат геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией стабильных изотопов, ведущий научный сотрудник Дальневосточного геологического института Дальневосточного отделения РАН, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку, 159. velivetskaya@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2833-1026>

Александр Васильевич Игнатьев, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории стабильных изотопов Дальневосточного геологического института Дальневосточного отделения РАН, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку, 159. ignatiev@fegi.ru

Анна Валерьевна Асеева, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории генетической минералогии и петрологии Дальневосточного геологического института Дальневосточного отделения РАН, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку, 159. i@aaaseeva.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5809-8125>

Поступила в редакцию: 12.09.2023

Поступила после рецензирования: 13.11.2023

Принята к публикации: 23.05.2024

REFERENCES

1. Wacey D., Kilburn M. R., Saunders M., Cliff J., Brasier M. D. Microfossils of sulphur metabolizing cells in 3.4-billion-year-old rocks of Western Australia. *National Geoscience*, 2011, vol. 4, pp. 698–702. DOI: <https://doi.org/10.1038/ngeo1238>
2. Schopf J.W., Kitajima K., Spicuzza M.J., Kudryavtsev A.B., Valley J.W. SIMS analyses of the oldest known assemblage of microfossils document their taxon-correlated carbon isotope compositions. *PNAS*, 2018, vol. 115, pp. 53–58. DOI: [10.1134/S1028334X19040184](https://doi.org/10.1134/S1028334X19040184)
3. Vysotskii S.V., Khanchuk A.I., Kuleshevich L.V., Ignatiev A. V., Slabunov A.I., Velivetskaya T.A. The multi-isotope composition of sulfur in sulfides and microfossils of the mesoarchean Leksa pyrite ore occurrence of the Karelian Craton: new data on abiogenic and biogenic effects on the formation of ancient ores. *Doklady Earth Sciences*, 2019, vol. 485 (2), pp. 409–412. DOI: [10.1134/S1028334X19040184](https://doi.org/10.1134/S1028334X19040184)
4. Lepot K. Signatures of early microbial life from the Archean (4 to 2.5 Ga) eon. *Earth-Science Reviews*, 2020, vol. 209, 103296. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103296>
5. Papineau D., She Z., Dodd M.S., Iacoviello F., Slack J.F., Hauri E., Shearing P., Little C.T.S. Metabolically diverse primordial microbial communities in Earth's oldest seafloor-hydrothermal jasper. *Science Advances*, 2022, vol. 8 (15), 2296. DOI: [10.1126/sciadv.abm2296](https://doi.org/10.1126/sciadv.abm2296)
6. Wacey D., Noffke N., Saunders M., Guagliardo P., Pyle D.M. Volcanogenic pseudo-fossils from the ~3.48 Ga dresser formation, Pilbara, Western Australia. *Astrobiology*, 2018, vol. 18 (6), pp. 539–555. DOI: [10.1089/ast.2017.1734](https://doi.org/10.1089/ast.2017.1734)
7. Guy B.M., Ono S., Gutzmer J., Lin Y., Beukes N.J. Sulfur sources of sedimentary “buckshot” pyrite in the Auriferous Conglomerates of the Mesoarchean Witwatersrand and Ventersdorp Supergroups, Kaapvaal Craton, South Africa. *Mineralium Deposita*, 2014, vol. 49, pp. 751–775. DOI: [10.1007/s00126-014-0518-3](https://doi.org/10.1007/s00126-014-0518-3)
8. Sharman E.R., Taylor B.E., Minarik W.G., Dubé B., Wing B.A. Sulfur isotope and trace element data from ore sulfides in the Noranda district (Abitibi, Canada): implications for volcanogenic massive sulfide deposit genesis. *Mineralium Deposita*, 2015, vol. 50, pp. 591–606. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0559-7>
9. Vysotskiy S.V., Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Kuleshevich L.V., Slabunov A.I. Multiple sulfur isotope compositions in mesoarchean sulfide deposits of the Karelian Craton: implications for determining the sulfur source, biogeochemical processes, and deposit genesis. *Russian Geology and Geophysics*, 2022, vol. 63 (11), pp. 1282–1299. DOI: <https://doi.org/10.2113/RGG20214413>
10. Kuleshevich L.V. *Metamorphism and ore potential of Archean greenstone belts from the southeastern margin of the Baltic Shield*. Petrozavodsk, Karelian Scientific Center, 1992. 266 p. (In Russ.).
11. Slabunov A.I., Nesterova N.S., Egorov A.V., Kuleshevich L.V., Kevlich V.I. Age of the Archean strata with banded iron formation in the Kostomuksha Greenstone Belt, Karelian Craton, Fennoscandian Shield: constraints on the geochemistry and geochronology of zircons. *Geochemistry International*, 2021, vol. 59, pp. 341–356. DOI: [10.31857/S0016752521040063](https://doi.org/10.31857/S0016752521040063)
12. Kuleshevich L.V., Belashev B.Z. Pyrite mineralization in East Karelia (experience in studying the composition and electrophysical properties of pyrites). *Geology and Minerals of Karelia*. Petrozavodsk, Karelian Scientific Center Publ., 1998. Vol. 1, pp. 57–72. (In Russ.).
13. Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I. Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution. *Chemical Geology*, 2018, vol. 493, pp. 316–326. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.006>
14. Farquhar J., Cliff J., Zerkle A.L., Kamyshny A., Poulton S.W., Claire M., Adams D., Harms B. Pathways for Neoproterozoic pyrite formation constrained by mass-independent sulfur isotopes. *PNAS*, 2013, vol. 110, pp. 17638–17643. DOI: [10.1073/pnas.1218851110](https://doi.org/10.1073/pnas.1218851110)

15. Ono S., Eigenbrode J.L., Pavlov A.A., Kharecha P., Rumble III D., Kasting J.F., Freeman K.H. New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, vol. 213 (1–2), pp. 15–30. DOI: 10.1016/S0012-821X(03)00295-4.
16. Rudnicki M.D., Elderfield H., Spiro B. Fractionation of sulfur isotopes during bacterial sulfate reduction in deep ocean sediments at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, vol. 65 (5), pp. 777–789. DOI: 10.1016/S0016-7037(00)00579-2
17. Seal II R.R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2006, vol. 61 (1), pp. 633–677. DOI: 10.2138/rmg.2006.61.12
18. Present T.M., Bergmann K.D., Myers C., Slotznick S.P., Creveling J.R., Zieg J., Fischer W.W., Knoll A.H., Grotzinger J.P. Pyrite-walled tube structures in a Mesoproterozoic sediment-hosted metal sulfide deposit. *GSA Bulletin*, 2017, vol. 130 (3–4), pp. 598–616. Available at: <https://resolver.caltech.edu/CaltechAUTHORS:20171031-151355294> (accessed 1 September 2023).
19. Yang Ya., Zeng Zh., Yin X., Wang X., Chen Sh., Qi H., Chen Z., Zhu B. Mineralogy, geochemistry, and sulfur isotope characteristics of sediment-hosted hydrothermal sulfide minerals from the southern Okinawa Trough. *Acta Oceanologica Sinica*, 2021, vol. 40 (10), pp. 129–143. DOI: 10.1007/s13131-021-1836-9
20. Leavitt W.D., Halevy I., Bradley A.S., Johnston D.T. Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record. *PNAS*, 2013, vol. 110, pp. 11244–11249. DOI: 10.1073/pnas.1218874110
21. Farquhar J., Bao H., Thiemens M.H. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science*, 2000, vol. 289 (5480), pp. 756–759. DOI: 10.1126/science.289.5480.756.
22. Rickard D., Luther G.W. III Chemistry of iron sulfides. *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107 (2), pp. 514–562. DOI: 10.1021/cr0503658
23. Rickard D., Mussmann M., Steadman J.A. Sedimentary sulfides. *Elements*, 2017, vol. 13 (2), pp. 117–122. DOI: 10.2113/gselements.13.2.117
24. Philippot P., Van Zuilen M., Lepot K., Thomazo C., Farquhar J., Van Kranendonk M.J. Early Archaeal microorganisms preferred elemental sulfur, not sulfate. *Science*, 2007, vol. 317, pp. 1534–1537. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1145861>
25. Vysotskiy S.V., Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Slabunov A.I., Aseeva A.V. Multiple sulfur isotope evidence for bacterial sulfate reduction and sulfate disproportionation operated in Mesoarchaeal rocks of the Karelian Craton. *Minerals*, 2022, vol. 12, 1143. DOI: <https://doi.org/10.3390/min12091143>

Information about the authors

Sergey V. Vysotskiy, Dr. Sc., Head of the Laboratory of Genetic Mineralogy and Petrology, Senior Researcher, Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, 100 let Vladivotoku avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. svys@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5194-5616>

Tatyana A. Velivetskaya, Cand. Sc., Head of Stable Isotopes Laboratory, Principal Researcher, Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, 100 let Vladivotoku avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. velivetskaya@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2833-1026>

Aleksandr V. Ignatiev, Cand. Sc., Principal Researcher, Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, 100 let Vladivotoku avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. ignatiev@fegi.ru

Anna V. Aseeva, Cand. Sc., Senior Researcher, Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, 100 let Vladivotoku avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. i@aaseeva.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5809-8125>

Received: 12.09.2023

Revised: 13.11.2023

Accepted: 23.05.2024

УДК 552.57:550.42

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4678

Шифр специальности ВАК: 1.6.4

Формы нахождения вольфрама в углях (обзор)

С.И. Арбузов¹✉, А.С. Торопов², С.С. Ильенок¹,
В.П. Иванов¹, А.С. Холодов³, Н.В. Зарубина³, В.В. Иванов³

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

² Московский государственный университет, Россия, г. Москва

³ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Россия, г. Владивосток

✉ siarbuzov@tpu.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования определяется необходимостью знания условий и форм концентрирования W в углях для решения целого ряда научных и инженерных задач при комплексном освоении месторождений угля. *Цель:* комплексная оценка форм нахождения W в углях для разработки мероприятий по рациональному экологически безопасному использованию угля. *Методы:* корреляционный анализ, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, групповой анализ угля, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, инструментальный нейтронно-активационный анализ. *Результаты.* Комплексом методов изучены формы нахождения W в углях. В большинстве месторождений угля, обогащенных W, установлена отрицательная значимая корреляционная связь его содержания в углях и золах углей с зольностью, что указывает на его связь с органическим веществом. Методом анализа группового состава угля установлено, что основным носителем и концентратором W в изученных месторождениях бурых углей является органическое вещество. Вклад минеральной фазы в целом в обогащенных W углях и в углях с рядовым его содержанием не превышает 20 %, обычно менее 5 %. Эти выводы подтверждаются и данными инфракрасной спектроскопии, согласно которым с минеральными фазами связано не более 15 % металла в исследованных образцах. Преобладает связь W с высокомолекулярными гуминовыми кислотами. В аномально обогащенных W бурых углях на фазу гуминовых кислот приходится от 76 до 88 % валового содержания металла. Роль битумов и низкомолекулярных гумусовых кислот в балансе W, при разном его содержании в углях, незначительна. Минеральные фазы W для углей не характерны. В качестве единичных находок выявлены нано-микровключения шеелита, вольфрамит, гюбнерита и ферберита. Основные минеральные фазы связаны с гидроксидами Fe и Mn, в которые W входит в виде примеси в количестве 1–5 % наряду с другими элементами (Ge, As и др.). В более метаморфизованных каменных углях и антрацитах выявлены аутигенные минеральные образования, представленные тунгститом, филлотунгститом, самородным W и сложными Fe-Mn-Ca-W-O минеральными фазами.

Ключевые слова: уголь, Северная Азия, формы нахождения, вольфрам, гуминовые кислоты, органическая ассоциация, микроминеральные фазы

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-27-00140.

Для цитирования: Формы нахождения вольфрама в углях (обзор) / С.И. Арбузов, А.С. Торопов, С.С. Ильенок, В.П. Иванов, А.С. Холодов, Н.В. Зарубина, В.В. Иванов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 121–140. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4678

UDC 552.57:550.42

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4678

Modes of occurrence of tungsten in coals: a review

S.I. Arbuzov^{1✉}, A.S. Toropov², S.S. Ilenok¹,
V.P. Ivanov¹, A.S. Kholodov³, N.V. Zarubina³, V.V. Ivanov³

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

² Moscow State University, Moscow, Russian Federation

³ Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

✉ siarbuzov@tpu.ru

Abstract. Relevance. The necessity to know the conditions and forms of W concentration in coals for solving a number of scientific and engineering problems at complex development of coal deposits. **Aim.** Complex estimation of W modes of occurrence in coal for development of measures for rational ecologically safe use of coal. **Methods.** Correlation analysis, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, coal group analysis, inductively coupled plasma mass spectrometry, instrumental neutron activation analysis. **Results and conclusions.** The modes of occurrence of W in coal were studied by a complex of methods. In the majority of W-enriched coal deposits, a negative significant correlation of its content in coal and coal ash with ash yield was found, indicating its association with organic matter. Using the method of coal group composition analysis, it was found that the main carrier and concentrator of W in the studied lignite deposits is organic matter. The contribution of the mineral phase in general in W-rich coals and in coals with its normal content does not exceed 20%, usually less than 5%. These conclusions are also confirmed by infrared spectroscopy data, according to which no more than 15% of the metal in the samples studied is associated with mineral phases. The association of W with high molecular humic acids predominates. In anomalously W-enriched lignites, the humic acid phase represents 76 to 88% of the gross metal content. The role of bitumen and low-molecular-weight humic acids in the balance of W is marginal at their different levels in the coals. Mineral phases of W are not characteristic of coal. Nano-microinclusions of scheelite, wolframite, hubnerite and ferberite were recorded as isolated occurrences. The main mineral phases are associated with Fe and Mn hydroxides, in which W is presented as a trace element in the amount of 1–5% together with other elements (Ge, As, etc.). In more metamorphosed bituminous and anthracite coals, authigenic mineral formations were found, represented by tungstite, phyllotungstite, native W and complex Fe-Mn-Ca-W-O mineral phases.

Keywords: coal, North Asia, modes of occurrence, tungsten, humic acids, organic association, trace mineral phases

Acknowledgements: The research was carried out under the support of the grant of the Russian Science Foundation (Project no. 23-27-00140).

For citation: Arbuzov S.I., Toropov A.S., Ilenok S.S., Ivanov V.P., Kholodov A.S., Zarubina N.V., Ivanov V.V. Modes of occurrence of tungsten in coals: a review. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 121–140. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4678

Введение

Несмотря на наличие высококонтрастных аномалий W в углях и относительную простоту аналитических методов его определения, формы его нахождения в углях до сих пор в достаточной мере не изучены. Причины этого кроются в отсутствии интереса у промышленности к углям как к источнику W сырья. Вместе с тем золы некоторых углей, благодаря их доступности и высоким концентрациям металла, вполне могли бы конкурировать с традиционными источниками вольфрама. Механизмы формирования таких аномально вольфрамоносных углей до настоящего времени не изучены.

Оценка условий накопления W в углях невозможна без отчетливого представления о формах его

нахождения, о формах связи металла с органическим веществом на всех стадиях углеобразовательного процесса. Большинство из немногочисленных сведений, обобщенных в работе [1], основаны на косвенных методах оценки доли минеральной и органической форм вольфрама. Сравнительно немногочисленные данные по распределению W во фракциях разной плотности, данные о его распределении в групповом составе бурых углей, отрывочные сведения о содержании в отдельных минералах и мацералах не позволяют сформировать целостную картину его концентрирования в углях. К тому же публикуемые сведения о его связи с органическим или минеральным веществом угля часто весьма противоречивы [2].

Анализ и систематизация материалов по исследованию форм нахождения W, в которых в том или ином виде рассматриваются условия его концентрирования в углях, позволяют заключить, что W может быть связан как с органическим, так и с минеральным веществом угля [3–11]. В целом преобладает точка зрения о преимущественной связи W с органическим веществом [5, 9–12]. При этом остается неясным соотношение этих форм в разных типах углей и направленность изменения форм нахождения на разных стадиях углеобразовательного процесса. К тому же не установлены основные фазы-концентраторы элемента в рядовых и аномально вольфрамоносных углях.

Согласно исследованиям фракций различного удельного веса германиеносных углей Новиковского (о. Сахалин) и Ангренского (Узбекистан) месторождений, выполненным в Институте горючих ископаемых, основная масса вольфрама в бурых углях этих месторождений связана с органическим веществом [3]. Селективное выщелачивание различными кислотами углей США показало инертность W [4, 8], что позволило предположить его нахождение либо в органическом веществе, либо в оксидах. Впоследствии был сделан вывод о преимущественно неорганической форме нахождения W, как и Mo [7]. Отмечено, что в каменных углях в среднем 50 % W связано с сульфидами, 35 % – с силикатами и только 15 % – с органическим веществом. В углях низких стадий углефикации 60 % W сконцентрировано в силикатах, 20 % – в сульфидах, а 20 % связано с органическим веществом [7].

Из относительно недавно опубликованных данных также следует, что в углях распространены как органические, так и минеральные формы W. Так, микронное исследование лигнитизированной древесины в породах вскрыши Павловского месторождения Приморья показало присутствие его самородной формы, а также сложного хлорида и бромида W [13]. Электронно-микроскопические исследования, выполненные для Ушумунского и Сутарского месторождений угля в Забайкалье, указывают на распространенность минеральных форм вольфрама [14, 15]. Для Ушумунского месторождения это металл в самородной форме, в форме интерметаллидов W-Co и в форме оксидов. В углях Сутарского месторождения отмечены шеелит, вольфрамит, гюбнерит, ферберит и штольцит наряду со сложными по составу микроминеральными образованиями. В Азейском месторождении Иркутского угольного бассейна в углях установлены микроскопические выделения шеелита, вольфрамит и гюбнерита [16]. Здесь же, но исключительно в золе угля, выявлены частички самородного W размером 1–1,5 мкм. Штольцит обнаружен в углях германиеносного месторождения Вылче Поле в

Болгарии [17]. Во всех этих исследованиях балансовые соотношения минеральной и органической форм нахождения W не оценены.

С другой стороны, данные EXAFS-спектроскопии подтверждают отсутствие или незначительный вклад отдельных богатых W минералов, таких как шеелит или ферберит, в общий баланс металла в исследованных образцах из крупнейших германиевых месторождений Вулантуга и Линканг [18]. Близкие результаты получены и для германиевого месторождения Спецугли [19]. Специализированные исследования форм нахождения W в Тарбагатайском германий-угольном месторождении не позволили выявить его минералов ни в углях, ни в угле вмещающих породах, но была отмечена аномальная вольфрамоносность семивитринита и витринита [20]. В обобщении по формам нахождения элементов-примесей в углях, выполненном международным коллективом авторы, пришли к выводу о преимущественно органической форме нахождения W в углях [10, 11].

В данной работе сделана попытка обобщения полученных авторами новых данных по формам нахождения вольфрама в бурых и каменных углях и изучения закономерностей изменения форм его нахождения по всей эволюционной цепочке: торф – бурый уголь – каменный уголь – антрацит на примере месторождений северной Азии.

Методика исследования

В настоящей работе в той или иной степени детальности формы нахождения W изучены в 40 месторождениях Сибири и Дальнего Востока России. Для глубокого комплексного исследования подобрана коллекция проб из 6 различных месторождений бурого угля и 8 месторождений каменного угля и антрацита.

Формы нахождения W исследовались с применением комплекса методов, включающих как прямые методы их определения, так и косвенные методы оценки. Выбранный комплекс методов хорошо зарекомендовал себя при изучении форм нахождения в углях и торфах лантаноидов, Au, U, Th, Sc, Ge и других элементов-примесей [19, 21–25].

На первом этапе для предварительной оценки связи W с органическим веществом выполнено исследование представительных выборок проб углей с различным его содержанием методами математической статистики. Для выборок с невысокой дисперсией распределения W анализ выполнен методом парной корреляции Пирсона, а для аномально вольфрамоносных углей – методом ранговой корреляции Спирмена–Кендала, так как парная корреляция при большой неоднородности выборки может дать недостоверные результаты. Задача исследова-

дований – оценить связь содержания W в угле и золе угля с зольностью и выявить основные геохимические ассоциации его элементов-спутников.

Для определения форм нахождения W и оценки его связи с органическим веществом угля использовали хорошо зарекомендовавший себя комплекс методов [19]:

- метод разделения угля на фракции группового состава с выделением битумов, гуминовых кислот (ГК) и остаточного угля;
- методы оптической микроскопии;
- методы сканирующей электронной микроскопии;
- метод инфракрасной (ИК) спектроскопии диффузного отражения [26].

Для исследования роли органического и минерального вещества в концентрировании W были использованы стандартные методики разделения бурого угля на групповые составляющие. Всего изучен групповой состав 12 проб из 6 месторождений бурого угля:

- с аномально высоким (более 100 г/т в угле);
- с повышенным относительно кларка для углей (7,0–39,5 г/т);
- с нижекларковым (0,35 г/т) содержанием W (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика проб угля для группового анализа

Table 1. Characterisation of coal samples for group analysis

Месторождение, Регион Deposit, Region	Возраст Age	Шифр пробы Sample code	A ^d , %	Марка угля Coal grade	Содержание W, г/т W content, ppm
Павловское (Спецугли), Приморье Pavlovskoe (Spetsugli), Primorye	Р	СУ-56-18	7,8	2Б	563
		СУ-103-19	26,5		413
		СУ-51-18	35,9		504
		СУ-37-18	19,6		292
Раковское, Приморье Rakovskoe, Primorye	Р	РК-14-18	2,7	1Б-2Б	7,0
Манай-Ажилское, Забайкалье Manay-Azhilskoe, Transbaikalia	J3-K1	МАЖ 27-21	18,8	3Б	195
	J3-K1	МАЖ 31-21	18,8		195
	J3-K1	МАЖ 34-21	15,1		153
Азейское, Сибирь Azeyskoe, Siberia	J1	Аз-41-09	14,1	3Б	0,38
Ванчин, Приморье Vanchin, Primorye	Р	Пр-22-19	11,4	3Б	151
Тарбагатайское, Забайкалье Tarbagatayskoe, Transbaikalia	K1	Тиг-7-10	28,3	2Б	39,5
		Тиг-21-10	7,8		14,6

Примечание: A^d – зольность на сухое вещество, %.

Note: A^d – ash yield per dry matter, %.

Сущность метода заключается в последовательном выделении из воздушно-сухого угля битумов, ГК и остаточного угля. Извлечение гуминовых веществ из бурых углей выполнено в соответствии с ГОСТ 9517-94 [27], а битумов – по ГОСТ 10969-91 [28]. Битумы (B^{daf}) экстрагировались кипящим толуолом в аппарате Грефе в течение 4 часов. Бензол отгонялся, а остаток высушивали при температуре 70 °С до постоянной массы. Определение выхода ГК (GK_{ob}^{daf}) выполнялось путем обработки воздушно-сухого остатка после извлечения битумов щелочным раствором 1 % NaOH на кипящей водяной бане в течение 2 часов, осаждением ГК избытком 5 % HCl и определением массы ГК. Остатки после извлечения ГК (OU^{daf}) промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушивали до воздушно-сухого состояния и рассчитывали выход на сухое топливо. Разницу от 100 % за вычетом битумов, ГК и остаточного угля интерпретировали как сумму низкомолекулярных органических кислот, ионных форм металла и потерь.

Дополнительно в трех пробах с аномально высоким содержанием W исследован состав щелочной вытяжки – растворов, содержащих ГК, фульвокислоты, низкомолекулярные органические кислоты и, возможно, ионные формы металла – с целью подтвердить результаты, свидетельствующие о важной роли этих соединений в концентрировании вольфрама.

Процедура выделения фракций группового состава угля для детального анализа органических форм W проходила аналогично первому методу с небольшими изменениями. Экстракция битумов из торфа также проводилась толуолом в аппарате Сокслета в течение 24 часов. Свободный от битума остаток сушился при температуре 70 °С до постоянной массы. Выщелачивание ГК из угля после извлечения битумов проводили трехкратной обработкой 0,1М NaOH с последующей промывкой деионизированной водой при температуре 70 °С в течение 2 часов для каждой обработки. Более высокие температуры хоть и способствуют более полному извлечению ГК из угля, но могут способствовать пептизации ГК [29] и приводить к серьезному искажению результатов по установлению связи металлов с органическими молекулами.

Далее щелочной экстракт подкисляли до pH=2 соляной кислотой марки ultratrace grade (для анализа ультраследовых концентраций элементов), выдерживали в течение 24 часов и отделяли центрифугированием при 5000 g в течение 30 минут. Осадок ГК тщательно промывали сверхчистой водой Milli-Q (18,2 Мом/см при 25 °С, органический углерод ≤5 ppb) и сушили при 70 °С до постоянной массы. Надосадочную жидкость, представляющую собой сумму фульвокислот, гидрофильных органи-

ческих соединений и незаряженных молекул неуглинистой части органической матрицы и продуктов гидролиза углей, подвергали последовательному фракционированию.

Во всех групповых составляющих бурого угля исследованы содержания W и выполнены балансовые расчеты. Выделенные фракции изучались методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7700x (Agilent Techn., США) в лаборатории аналитической химии Центра коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток) и на приборе PlasmaQuant MS Elite в лаборатории химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Пробоподготовка велась методом автоклавного разложения с целью избежать потерь элементов в процессе озоления. Содержание W во фракциях контролировалось также методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА). Анализ выполнен в ядерно-геохимической лаборатории МИНОЦ «Урановая геология», ТПУ (г. Томск).

Минеральные формы нахождения вольфрама в пробах угля и золы угля изучались в МИНОЦ «Урановая геология» отделения геологии ТПУ на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N» с приставкой для количественного элементного анализа «Bruker». Эта методика позволяет идентифицировать и фотографировать минеральные формы микронной и нанометровой размерности, определять их элементный состав. Исследованы не только минеральные фазы, но и содержание элементов-примесей в органическом веществе. Исследован 31 образец угля и 3 образца торфа с разным содержанием вольфрама. Выполнено также исследование фракций группового состава. Для косвенной оценки возможных форм нахождения W во фракциях группового состава исследованы также золы фракций. Озоление проведено при температуре 800 ± 15 °C.

Возможные формы соединений W с органическим веществом изучены с использованием метода инфракрасной (ИК) спектроскопии. В лаборатории углепетрографии и литологии ТПУ методом ИК-спектроскопии диффузного отражения на спектрометре IRAffinity-1 с преобразователем Фурье фирмы «Шимадзу» (Япония) исследовались обогащенные W угли Манай-Ажильского (29 проб) и Павловского месторождений (2 пробы). Обработка спектров в области волновых чисел от 350 до 7500 см^{-1} проводилась аппаратно-программным комплексом «СКАУФВ» [26, 30]. Он позволяет одновременно проводить несколько анализов: структурно-групповой (СГА), структурно-кластерный органического вещества (СКАОВ) и металлоорганических соединений (СКАМОС). Суть анализа сводится к выявлению диагностических полос по

справочным таблицам [31]. Металлоорганическое соединение дибензолвольфрама – МОС $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ фиксируется на полосах 3012, 2896, 1412, 985, 96, 882, 798, 386 см^{-1} , МОС гексаметилвольфрама $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ на полосе 482 см^{-1} , МОС гексакарбонил (карбонил) вольфрама $[\text{W}(\text{CO})_6]$ на полосах 2126, 2021, 1998, 426, 410, 374 см^{-1} и в интервале полос 650–600 см^{-1} МОС в виде вольфрамат-иона $[\text{WO}_4^{2-}]$.

Использованный автоматизированный программный комплекс обработки ИК-спектров позволяет достаточно полно исследовать нахождение W в углях в виде форм связи металлоорганических соединений.

Предложенный комплекс методов позволяет достаточно полно исследовать формы нахождения W в углях.

Результаты исследования

Корреляционный анализ

На первом этапе для предварительной оценки связи вольфрама с минеральным и органическим веществом выполнен массовый корреляционный анализ по всем исследованным месторождениям региона (40 месторождений). Корреляционный анализ показал, что в большинстве месторождений W имеет отрицательную значимую корреляционную связь в углях и золах углей с зольностью либо характеризуется отсутствием значимой связи. Отрицательные коэффициенты корреляции типичны для углей месторождений, аномально обогащенных вольфрамом. Они установлены для всех изученных аномально обогащенных W месторождений, часть из которых представлена в табл. 1, а также для богатых W германий-угольных месторождений Вулантуга, Линканг [32, 33], вольфрамоносных углей Болгарии [5].

Для углей и торфов с рядовыми и нижекларковыми его содержаниями во многих случаях отмечены положительные, преимущественно незначимые коэффициенты корреляции. Корреляция содержаний W в золе углей и торфов с зольностью во всех исследованных выборках отрицательная.

В углях месторождения Спецугли отмечена связь W с Be ($r=+0,50$), Ge ($r=+0,64$), Sr ($r=+0,65$), Tl ($r=+0,50$), U ($r=+0,56$), а также с Fe ($r=+0,70$), Mn ($r=+0,68$), Ca ($r=+0,79$) и Mg ($r=+0,62$). Характер связи с породообразующими элементами, по-видимому, отражает состав исходного минерального вещества – источника W. Это вольфрамит и шеллит из рудоносных грейзенов фундамента и обрамления угленосной впадины [19].

В аномально обогащенном W Манай-Ажильском месторождении в Забайкалье отмечена положительная корреляция с S и Co. В золе угля дополнительно отмечается значимая корреляционная связь с Fe, As, Mo, Cr и Zn. Близкий, но не-

сколько расширенный спектр элементов характерен для расположенного вблизи Тарбагатайского месторождения. В данном случае этот набор элементов хорошо коррелирует с особенностями состава дренажных вод на расположенном в непосредственной близости от угленосных впадин Бом-Горхонском грейзеновом жильном кварц-гюбнерит-сульфидном месторождении W [34]. Корреляция с S, вероятно, отражает сульфатный состав вод, привносивших W в палеторфяник в период его формирования.

Отрицательные коэффициенты корреляции содержания W с зольностью указывают на вероятную форму его нахождения в связи с органическим веществом. К такому же выводу пришли при исследовании Ge месторождения Линканг [33] и месторождения Нантонг [2] в юго-западном Китае. В первом случае коэффициент корреляции $r = -0,36$, во втором $r = -0,82$. Отрицательная связь с зольностью указывает не только на связь W с органическим веществом угля, но также и на поступление металла в угольный пласт преимущественно в составе водных растворов, а не в кластогенной форме. При этом W может находиться в угле как в органически связанной форме, так и в тонкодисперсной форме в микро-наноминералах, а также в сорбированной форме на Fe-Mn оксидах.

Связь с органическим веществом в бурых углях и торфах более корректно можно оценить, изучив их групповой состав.

Исследование группового состава угля

Исследование группового состава угля проводилось только для бурых углей. Для каменного угля такие исследования не рациональны в связи с тем, что требуют деструкции органического вещества, в результате которой вероятно перераспределение металлов. Анализ группового состава угля свидетельствует о том, что основным концентратом W во всех изученных пробах является органическое вещество (табл. 2). При разделении угля на групповые составляющие все минеральное вещество сосредоточено в остаточной фракции. Полученные результаты показывают, что в остаточной фракции бурых углей низкой стадии углефикации (марки 1Б-3Б) после их обработки органическим растворителем (толуолом) для экстракции битумов и 1 % NaOH для извлечения гумусовых кислот остается не более 20 % от общей массы W в пробе, в основном менее 5 % (табл. 2).

В исследованной партии проб максимальный выход W в остаточную фракцию не превышает 19,5 %. Предполагается, что в остаточной фракции сконцентрированы все минеральные фазы W. При этом в этой фракции он может находиться как в минеральной фазе, так и в составе органических

соединений. Как следует из полученных данных, наибольший выход W в остаточную фракцию характерен для углей с минимальным содержанием металла.

Во фракции битумов (толуольный экстракт) содержание W в большинстве проб не превышает 1 г/т и только в одной пробе Тарбагатайского месторождения составляет 12,5 г/т. Следует отметить, что обогащение битумной фракции W в этой пробе установлено не прямым его определением в экстракте, а в результате расчетов баланса по разнице его содержания в исходном веществе и в угле после экстракции битума. Прямое определение в 6 пробах показало низкое содержание W в битумной фракции (0,40; 0,73; 0,75; 0,86; 1,7 и 1,9 г/т) при его содержании в исходных пробах угля от 151 до 563 г/т. Учитывая низкий выход битумоидов в изученных бурых углях и низкое содержание в них металла, можно сделать заключение, что роль их в накоплении W в углях весьма незначительна.

Основное количество W переходит в щелочной экстракт при извлечении из угля гумусовых кислот 1 % NaOH. Затем путем подкисления щелочного раствора производится осаждение твердых ГК. Выход W в щелочной экстракт колеблется от 79,2 до 99,5 %, в основном выше 96 %. Выход во фракцию свободных ГК колеблется от первых процентов до 96,6 % (табл. 2). Во всех случаях свободные ГК существенно обогащены W по сравнению с исходным углем. При этом следует иметь в виду, что измеренное в извлеченных и осажденных свободных ГК содержание W может быть заниженным по сравнению с его содержанием в ГК в угле до их извлечения в щелочной экстракт. Причина в том, что в процессе экстракции свободных ГК из исходного угля они насыщаются избытком Na, который не удаляется полностью при последующем промывании извлеченных твердых ГК дистиллированной водой. Содержание Na в извлеченных ГК колеблется от 0,2 до 21 %. Возможен также переход части W из ГК в ионную форму в процессе подкисления щелочной вытяжки в связи с частичным разрушением хелатных комплексов под воздействием 5 % HCl.

С другой стороны, возможно частичное растворение первичных нано-микроминеральных фаз W в исходном угле нагретым раствором 1 % NaOH и переходом их в щелочной раствор. Низкая концентрация щелочи в растворе и невысокие температуры обработки исходного угля позволяют пренебречь возможным растворением минеральных соединений W. Известно, что щелочное разложение минералов W (шеелит, вольфрамит, гюбнерит, ферберит) проводят в автоклаве при T выше 180 °C [35, 36]. При низких температурах этот процесс не идет.

Таблица 2. Выход вольфрама во фракции группового состава бурого угля

Table 2. W yield in brown coal phases

Групповой состав угля Coal phases	Выход фракций, % Phase yield, %	Содержание W, г/т W content, ppm	Выход W во фракции, % W yield into phases, %
СУ-56-18			
Исходный уголь/Initial coal	100	563	100
Толуольный экстракт (битум)/Toluene extract (bitumen)	1,3	0,4	0,01
Свободные ГК/Free humic acids	10,7	1287	24,4
Низкомолекулярные органические кислоты и потери Low molecular weight organic acids and losses	1,5	28200*	75,1
Остаточный уголь/Residual coal	86,5	3,1	0,5
СУ-103-19			
Исходный уголь/Initial coal	100	413	100
Толуольный экстракт (битум)/Toluene extract (bitumen)	1,1	0,86	0,02
Свободные ГК/Free humic acids	24,4	782	46,2
Низкомолекулярные органические кислоты и потери Low molecular weight organic acids and losses	4,6	4635*	51,7
Остаточный уголь/Residual coal	69,9	12,4	2,1
РК-14-18			
Исходный уголь/Initial coal	100	7,0	100
Толуольный экстракт (битум)/Toluene extract (bitumen)	0,2	1,5*	0,1
Свободные ГК/Free humic acids	3,8	35,8	19,6
Низкомолекулярные органические кислоты и потери Low molecular weight organic acids and losses	7,6	69,8*	76,5
Остаточный уголь/Residual coal	88,4	0,3	3,8
МАЖ-31-21			
Исходный уголь/Initial coal	100	194,5	100
Толуольный экстракт (битум)/Toluene extract (bitumen)	0,1	0,74	0,01
Свободные ГК/Free humic acids	5,9	794	24,1
Низкомолекулярные органические кислоты и потери Low molecular weight organic acids and losses	11,4	1229*	72,0
Остаточный уголь/Residual coal	82,7	9,2	3,9
Аз-41-09			
Исходный уголь/Initial coal	100	0,38	100,0
Толуольный экстракт (битум)/Toluene extract (bitumen)	1,5	0,31*	1,2
Свободные ГК/Free humic acids	40,7	0,39	42,3
Низкомолекулярные органические кислоты и потери Low molecular weight organic acids and losses	2,5	7,0*	45,9
Остаточный уголь/Residual coal	55,3	0,07	10,6
Пр-22-19			
Исходный уголь/Initial coal	100	151,4	100
Толуольный экстракт (битум)/Toluene extract (bitumen)	0,37	0,73	0,4
Свободные ГК/Free humic acids	4,4	715	20,7
Низкомолекулярные органические кислоты и потери Low molecular weight organic acids and losses	0,1	114700*	75,5
Остаточный уголь/Residual coal	97,4	5,4	3,5
Тиг-7-10			
Исходный уголь/Initial coal	100	39,5	100
Толуольный экстракт (битум)/Toluene extract (bitumen)	1,2	1,4*	0,1
Свободные ГК/Free humic acids	16,4	338	96,6
Низкомолекулярные органические кислоты и потери Low molecular weight organic acids and losses	3,9	<1,0	<0,1
Остаточный уголь/Residual coal	78,5	1,7	3,3
Тиг-21-10			
Исходный уголь/Initial coal	100	14,6	100
Толуольный экстракт (битум)/Toluene extract (bitumen)	1,4	12,5*	1,2
Свободные ГК/Free humic acids	5,5	86,8	32,4
Низкомолекулярные органические кислоты и потери Low molecular weight organic acids and losses	0,4	1707*	46,8
Остаточный уголь/Residual coal	92,7	3,1	19,5

Примечание: * – получено расчетным путем.

Note: * – calculated.

Также можно предположить частичное растворение тунгстита при его наличии в угле. Кроме того, в углях, обогащенных W, часто присутствуют Fe-Mn оксиды, где металл находится в сорби-

рованной форме. Их разрушение под действием щелочи и переход W в щелочной раствор в форме аниона наиболее вероятны из всех рассмотренных случаев.

Вторая часть щелочного экстракта – это остаток после извлечения свободных ГК. Ранее на ограниченном материале (2 пробы) было показано, что наибольший выход W характерен для фракции, представляющей собой смесь низкомолекулярных ГК и водорастворимых форм W [19]. В исследованной партии проб на эту фазу приходится от 45,9 до 76,5 % от общего количества W в пробе (табл. 2). Только одна проба из Тарбагатайского месторождения показала незначительный вклад этой фракции в общий баланс металла. Возможно нахождение в этой фракции W в составе фульвокислот, низкомолекулярных ГК в ионной форме, а также в фазе не диагностируемых наноминералов. Электронно-микроскопическое исследование высокого разрешения (>5 nm) этой фракции не выявило каких-либо минеральных фаз W. Во фракции свободных ГК встречаются единичные частицы, состоящие из Со и Сг с добавками 6–8 % W, что позволяет связать их наличие с загрязнением пробы в процессе пробоподготовки.

Для оценки роли ГК, фульвокислот, низкомолекулярных органических кислот и других водорастворимых соединений W щелочные вытяжки трех проб были исследованы более детально. Результаты представлены в табл. 3.

Эти исследования показывают, что в щелочном экстракте основная масса W (88–76 %) сконцентрирована в ГК. На примере образца Су-103-19 можно видеть, что выделение свободных ГК в виде твердого осадка путем подкисления щелочного экстракта избытком соляной кислоты сопровождается разрушением W-гуматных комплексов и переводом части металла в раствор. В этом случае выход W во фракцию свободных ГК составляет лишь 46,2 % (табл. 2). В варианте выделения ГК при строго контролируемом pH в высокомолекулярную фракцию переходит более 80 % W (табл. 3). По нашим неопубликованным данным, при pH ниже 2 действительно происходит частичное высвобождение W из гуматов в раствор. Доля устойчивых комплексов W при pH=0,5 колеблется от 35 до 70 % по сравнению с pH=2, где она превышает 80 %.

Близкое соотношение наблюдается для образцов Су-56-18 и Су-51-18. Оба образца в месторождении расположены в непосредственной близости друг к другу и представляют Ge-угольную руду. В первом случае (Су-56-18) с фракцией свободных ГК, выделяемых по традиционной методике с подкислением раствора до pH<1, связано 24,4 % W (табл. 2), а во втором (Су-51-18) с фракцией высокомолекулярных ГК, отделяемых при pH>2, – 80 % W (табл. 3). При этом в щелочной экстракт в обоих образцах переходит 99,5 % W в пробе.

Оба примера свидетельствуют о том, что процесс выделения ГК путем повышения кислотности

раствора приводит к разрушению части гуматных комплексов W.

Таблица 3. Выход вольфрама во фракции группового состава бурого угля с детальным анализом щелочного экстракта

Table 3. W yield in brown coal phases with the detailed analizez of alkaline extract

Групповой состав угля Coal phases		Выход фракций, % Phase yield, %	Содержание W, г/г W content, ppm	Выход W во фракции, % W yield into phases, %
СУ-51-18				
Исходный уголь/Initial coal		100	504	100
Толуольный экстракт (битум) Toluene extract (bitumen)		2,0	0,75	0,003
Щелочной экстракт (1 % NaOH) Alkaline extract	Сумма/Sum	33	1521	99,6
	ГК/Humic acids	26,9	1493	79,7
	Фульвокислоты/Fulvic acids	2,75	550	3,0
	Положительно заряженные молекулы Positively charged molecules	0,35	3456	2,4
	Несорбируемые компоненты Non-sorbing components	0,2*	1266	0,5
	Анионы, низкомолекулярные органические кислоты Anions, low molecular weight organic acids	2,8	2520	14,0
Остаточный уголь/Residual coal		65	3,2	0,41
СУ-103-19				
Исходный уголь/Initial coal		100	496	100
Толуольный экстракт (битум) Toluene extract (bitumen)		1,9	1,7	0,01
Щелочной экстракт (1 % NaOH) Alkaline extract	Сумма/Sum	34,7	1377	96,3
	ГК/Humic acids	30,6	1373	84,7
	Фульвокислоты/Fulvic acids	3,1	368	2,3
	Положительно заряженные молекулы Positively charged molecules	0,45	1168	1,1
	Несорбируемые компоненты Non-sorbing components	0,15*	2148	0,65
	Анионы, низкомолекулярные органические кислоты Anions, low molecular weight organic acids	0,4	9440	7,6
Остаточный уголь/Residual coal		63,4	29	3,7
СУ-37-18				
Исходный уголь/Initial coal		100	292	100
Толуольный экстракт (битум) Toluene extract (bitumen)		1,2	1,9	0,01*
Щелочной экстракт (1 % NaOH) Alkaline extract	Сумма/Sum	31,8	909	99,0
	ГК/Humic acids	29,7	740	75,3
	Фульвокислоты/Fulvic acids	1,6	1120	6,1
	Положительно заряженные молекулы Positively charged molecules	0,21	6880	4,9
	Несорбируемые компоненты Non-sorbing components	0,06*	7075*	1,5
	Анионы, низкомолекулярные органические кислоты Anions, low molecular weight organic acids	0,23	14200	11,2
Остаточный уголь/Residual coal		67	4,2	1,0

Примечание: расчетные данные/Note: calculated.

По-видимому, эти относительно неустойчивые комплексы разрушаются и при прямом воздействии HCl на уголь и при его ступенчатой деминерализации [7].

Следующая по представительности фракция в составе щелочной вытяжки – это граппа анионов и низкомолекулярных органических кислот. В ней сконцентрировано 7,9–14,0 % валового W угля. Наиболее вероятный источник анионов – это сорбированное вещество, в том числе сорбция на гидроокислах Fe и Mn. Эти формы можно пропорционально соотнести с органическим и минеральным веществом угля. Выход W в эту фракцию согласуется с результатами по его извлечению из углей ацетатом аммония [7]. Принято считать, что ацетат аммония извлекает сорбированную форму химического элемента. Близкий коэффициент извлечений W в эту фракцию для бурых и каменных углей позволяет предположить, что возможным преимущественным его источником являются Fe-Mn оксиды. Сорбция W на Fe-Mn оксидах является одним из основных механизмов осаждения его из вод в зоне гипергенеза [37, 38].

Таким образом, исследование группового состава углей свидетельствует о том, что в углях низкой стадии углефикации (бурые угли) значительно преобладают формы W, связанного с органическим веществом, преимущественно гумусового ряда. Минеральные фазы имеют резко подчиненное значение. Это отчетливо видно для аномально обогащенных W углей. Такой баланс сохраняется и для изученных углей с рядовым, в том числе нижекларковым, содержанием металла.

Исследование форм нахождения W в углях методом инфракрасной спектроскопии

Метод инфракрасной спектроскопии позволяет зафиксировать основные типы соединений W с органическим и минеральным веществом угля и оценить их роль в концентрировании металла в углях. С этой целью изучены 29 проб угля из месторождения Манай-Ажил, аномально обогащенного W. Также исследованы 2 пробы угля германий-угольного месторождения Спецугли и извлеченные из них фракции гуминовых кислот и битумов (табл. 4). Исследования показывают, что в углях преобладают органически связанные формы вольфрама. Ранее [19] при изучении форм нахождения W в углях месторождения Спецугли были установлены формы связи металла с органическим веществом в виде дибензолвольфрама $[W(C_6H_6)_2]$, гексаметилвольфрама $[W(CH_3)_6]$, а также вольфрамат-иона $[WO_4^{2-}]$. Кроме этого, выявлено распространенное металлорганическое соединение – гексакарбонил (карбонил) вольфрама $[W(CO)_6]$ в виде тройной связи W с оксидом углерода [39, 40]. На ИК-

спектре оно регистрируется двумя формами связи: двойной (C=O) и одинарной (W-CO).

В образце угля СУ-56-18 с аномально высоким содержанием W установлено несколько форм металлорганических соединений: 49,3 % – $[W(C_6H_6)_2]$, 27,5 % – $[W(CO)_6]$, 12,4 % – $[W(CH_3)_6]$ и 10,8 % – $[WO_4^{2-}]$, которые в сумме связей углерод–водород и углерод–углерод составили 61,7 %, а углерод–кислород – 38,3 % (табл. 4).

В образце угля (СУ-103-19) соотношения форм связи несколько отличаются. Это 59,7 % – $[W(C_6H_6)_2]$, 13,6 % – $[W(CO)_6]$, 14,0 % – $[W(CH_3)_6]$ и 12,7 % – $[WO_4^{2-}]$, что в сумме связей углерод–водород и углерод–углерод составляют 73,7 %, а углерод–кислород – 26,3 % (табл. 4).

Таблица 4. Распределение форм связей вольфрама в углях, извлеченных из них битумах и ГК

Table 4. Distribution of tungsten bond forms in coal, extracted bitumen, and humic acids (HA)

Полосы, см ⁻¹ Bands, cm ⁻¹	Металлоорганический комплекс Metal-organic compound	Форма связи Bond type	СУ-56-18		СУ-103-19	
			Уголь Coal	Битум Bitumen	Уголь Coal	ГК/НА
			%			
3012	W(C ₆ H ₆) ₂	vCH _{ar}	0,28	1,0	0,3	<0,01
2896		vCH _{al}	6,3	8,4	1,8	0,01
1412		vCC _{орг}	3,8	7,6	8,2	1,9
985		δCH	7,8	15,6	16,4	8,8
963		vCC _{н/орг}	6,7	14,5	14,8	8,5
882		νπ-CH _{цикл}	7,3	10,7	6,3	8,2
798		δπ-CH _{цикл}	9,2	10,2	10,3	12,6
386		качание кольца* ring rocking *	8,2	4,4	1,6	7,2
Сумма/sum			49,3	72,3	59,7	47,2
482	W(CH ₃) ₆	ν(MC)	12,4	6,9	14,0	9,4
2126	W(CO) ₆	ν(C=O)	0,04	0,09	<0,1	1,0
2021			0,24	0,25	<0,1	1,1
1998			0,3	0,2	<0,1	1,6
426		ν(M-CO)	10,0	4,9	5,1	8,8
410			9,1	5,0	8,6	8,7
374			7,7	3,9	<0,1	5,9
сумма			27,5	14,3	13,7	27,1
650-600	WO ₄ ²⁻	Анионная Anionic	10,8	6,5	12,7	16,3
Количество углеводородных и углеродных связей Number of hydrocarbon and carbon bonds			61,7	79,3	73,7	56,6
Количество кислородных связей Number of oxygen bonds			38,3	20,7	26,3	43,4
Общее количество связей Total number of bonds			100,0	100,0	100	100

Примечание: * – качание углеродного ароматического кольца.

Note: * – carbon aromatic ring rocking.

Из этих данных следует, что преобладают бескислородные связи. На кислородные связи в сумме приходится не более 40 % W, в том числе на ани-

онную форму – менее 13 % $[\text{WO}_4^{2-}]$. Эти значения хорошо согласуются с данными изучения группового состава угля (табл. 3), согласно которым на анионную фазу и минеральный остаток в сумме приходится от 11,3 до 14,4 % валового W в пробе. Следовательно, минеральная фаза в общем балансе вещества не превышает эти 13 %.

Исследование битумной (толуоловой) и щелочной (1 % NaOH) вытяжек показало, что формы вольфрама в них сильно различаются (табл. 4). Для толуоловой вытяжки характерна повышенная доля углеродных и углеводородных связей и пониженная кислородных связей. Это согласуется с особенностями молекулярного состава толуоловой вытяжки [41] и с выводами коллектива авторов [42] о том, что в битумных (углерод–углеводородных) растворах устойчивы формы связи бис-(бензол)вольфрам $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ и гексаметилвольфрам $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$.

В то же время в ГК, полученных путем осаждения свободных ГК воздействием 5 % HCl на щелочную вытяжку (1 % NaOH), содержание кислородных форм, наоборот, значимо выше. При этом, как нами было отмечено ранее, значительная доля W, оставшаяся в щелочном растворе, также представлена анионом WO_4^{2-} либо в форме свободного иона, либо в форме органоминеральных комплексов с фульвокислотами и другими низкомолекулярными кислотами. Перевод этих ионов в раствор обусловлен разрушением относительно слабых хелатных комплексов W под воздействием раствора HCl при осаждении ГК из раствора.

Исследование 29 проб углей Манай-Ажильского месторождения в Забайкалье, аномально обогащенных вольфрамом, также показало, что вклад ионной формы $[\text{WO}_4^{2-}]$ в валовое содержание металла в углях не превышает 11,3 % при средней величине 6,3 %. Суммарный вклад кислородсодержащих соединений не превышает 24 %.

При корреляционной увязке количества форм связей дибензолвольфрама $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ с количеством витринита была выявлена взаимосвязь витринита с валентными алифатическими связями углерод–водород ($r=0,56$) и связями углерод–углерод ($r=0,42$). В структуре показатель, отражающий углеводородную часть органической массы угля, подтверждает ($r=0,90$) связи вольфрама $\nu\text{C-H}$ и $\nu\text{C-C}$ в циклах и алкенах. С витринитом он также коррелирует на уровне $r=0,54$.

Таким образом, ИК-спектроскопия, так же как и другие методы, подтверждает преимущественно органическую форму нахождения W в углях и позволяет оценить долю различных органических комплексов в концентрировании W. На долю минеральной фазы, представленной ионом WO_4^{2-} приходится не более 10,8–12,7 % от валового W в изученных пробах. С учетом того, что в эту фазу, представленную ионом WO_4^{2-} , входят и органические комплексы, вклад минеральной формы в общий баланс металла еще меньше и, вероятно, не превышает той величины, что определена групповым анализом.

Электронно-микроскопические исследования

Электронно-микроскопические исследования коллекции углей с различным содержанием W свидетельствуют о незначительных количествах его минеральных форм, соответствующих его выходу в остаточную фракцию при разделении угля по групповому составу. В месторождении Спецугли с содержанием W в углях 400–800 г/т выявлены отдельные обломки кристаллов шеелита, тунгстита и самородного W (рис. 1).

В углях этого месторождения отмечены также почкоподобные образования гидроксидов Fe и Mn, обогащенные Ge, As и W, предположительно сорбционной формы. Хорошо видна их вторичная природа по отношению к поверхности, на которой они сформировались (рис. 2).

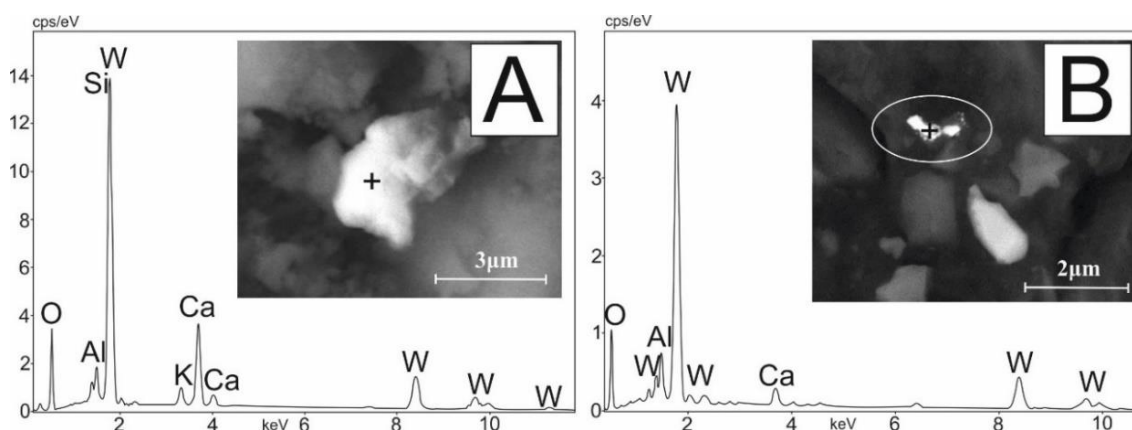


Рис. 1. Шеелит (А) и самородный W (В) в углях месторождения Спецугли
Fig. 1. Sheelite (A) and native W (B) in coal from the Spetsugli deposit

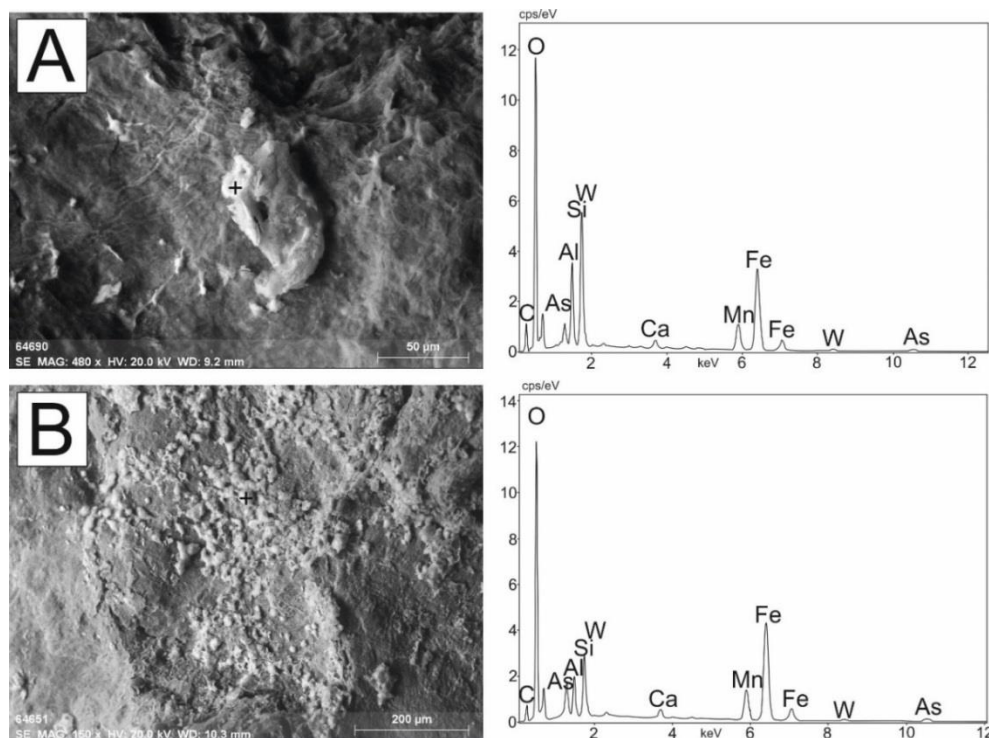


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки железо-марганцевых корок в углях и их рентгеновские спектры: А) Ge – 0,47 %, As – 5,5 %, W – 2,0 %; В) Ge – 0,24 %, As – 5,1 %, W – 1,4 %

Fig. 2. Electron microscopic images of iron-manganese crusts in coal and their X-ray spectra: А) Ge – 0.47%, As – 5.5%, W – 2.0%; В) Ge – 0.24%, As – 5.1%, W – 1.4%

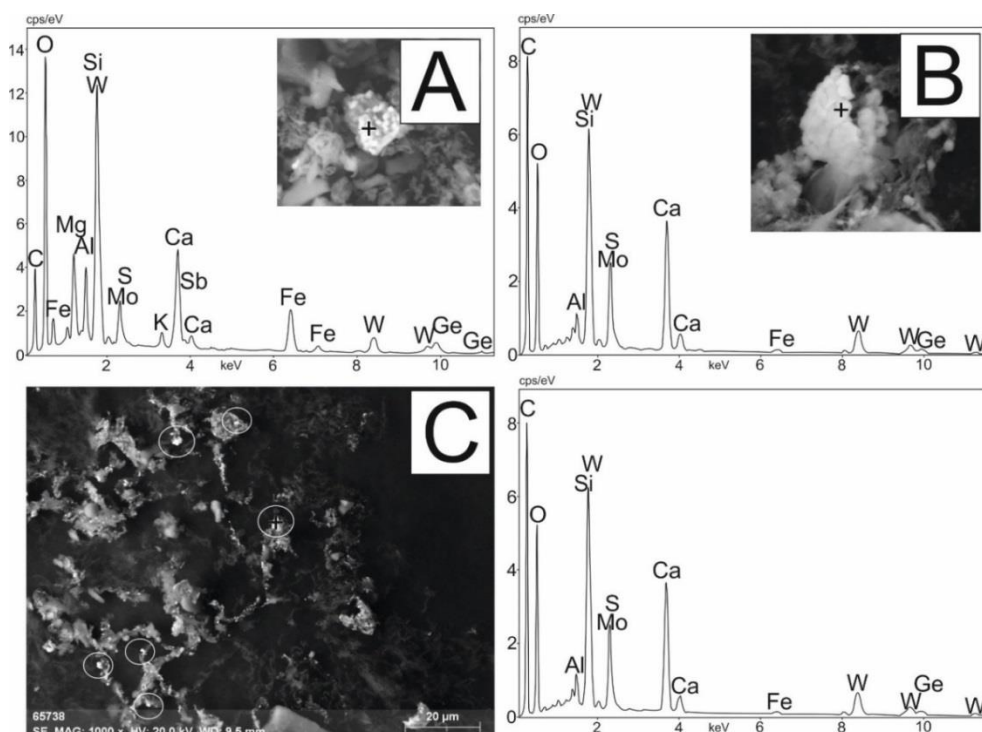


Рис. 3. Агрегат Mo-Sb-Ge-Ca-Fe-W-O состава в золе погребенной древесины месторождения Спецугли (А); Агрегат Mo-S-Ca-W-O состава в золе ГК германиеносного угля месторождения Спецугли (В, С); (В) детальное изображение содержащего W агрегата, (С) общий вид. Все яркие светлые агрегаты содержат W

Fig. 3. Mo-Sb-Ge-Ca-Fe-W-O aggregate in ash of buried wood from the Spetsugli deposit (A). Mo-S-Ca-W-O aggregate in the ash of humic acids of germaniferous coal from the Spetsugli deposit (B, C); (B) detailed image of the W-containing aggregate, (C) general view. All bright light aggregates contain W

На отчетливую связь W с органическим веществом указывает наличие в зольном остатке пробы углефицированной древесины, обогащенной Ge (0,53 %), Sb (0,27 %), Hg (2,2 г/т), V (200 г/т), As (52 г/т), Mo (90 г/т), U (24 г/т) и W (490 г/т), агрегатов Mo-Sb-Ge-Ca-Fe-W-O состава, содержащих до 18 % W (рис. 3, А).

Состав подобных образований в золе древесины переменный с различным соотношением элементов. Различные соотношения элементов могут быть обусловлены геохимической зональностью в пределах конкретного древесного обломка, обусловленной различной миграционной способностью элементов в процессе инфильтрации или диффузии ионов металлов при движении растворов в теле захороненной древесины.

Аналогичные агрегаты переменного состава сформировались в результате озоления свободных ГК, извлеченных из германиеносного угля (проба Су-103-19). Если в случае с древесиной не исключено формирование минеральных фаз на стадии, предшествующей ее озолению, то во фракции ГК минералообразование происходило исключительно в период их озоления. В составе новообразований преобладают W (30 %), O (42 %) и Ca (18 %). Кроме того, в некоторых случаях отмечены в значимых количествах S (4,4 %) и Mo (3 %) (рис. 3, В, С).

Следует отметить характерную Ca-Fe-W-O ассоциацию элементов с формированием соответствующих агрегатов в золе угля, золе свободных ГК и в золе регенерированных из гуматов ГК. Как следует из приведенных данных, это не минеральная форма шеелит-ферберит с различным соотношением Ca и Fe в углях. По-видимому, связь W с Ca и Fe обусловлена составом исходного вещества (шеелит, вольфрамит), послужившего источником W в органическом веществе угля. Соотношение элементов в разных участках исследуемого зольного остатка различно. Содержание W может снижаться до 1 % или, наоборот, возрастать до 36 %, а содержание кальция – падать до 1 %. В последнем случае возрастает содержание Fe вплоть до 51 %. Все эти факты формирования вольфрамоносной золы в таких специфических образованиях подтверждают гидрогенный механизм накопления W в углях и указывают на преимущественно органическую форму его нахождения в угле с аномальными его концентрациями.

В зрелых углях высоких стадий углефикации роль ГК снижается и, вероятно, увеличивается доля минерального вещества в концентрировании W. В процесс углефикации в результате преобразования органического вещества происходит высвобождение W. Высвобожденный металл может выноситься [43] либо формировать аутигенные минералы. Если в слабометаморфизованных углях в составе мине-

ральной фазы W преобладает кластогенная фаза – обломки шеелита, вольфрамита, гюбнерита или ферберита, то в каменных углях и антрацитах появляются дополнительные фазы самородного W, тунгстита, филлотунгстита и, возможно, низкотемпературного шеелита. Мелкие частицы (менее 1 мкм) такого состава выявлены, например, в углях Ольжерасского месторождения Кузбасса, в Минусинском бассейне (рис. 4) и в антрацитах Горловского бассейна.

В углях Убрусского месторождения девонского возраста выявлена частица размером 5×2 мкм, соответствующая по составу филлотунгститу. Наряду с ней установлены минеральные наночастицы Fe-Mn-Ca-W-O состава. В целом низкие содержания W в изученных каменных углях не благоприятны для формирования его собственных минералов, поэтому аутигенная минерализация в них редка. Однако сам факт выявления четырех его минеральных микрочастиц в образце, содержащем менее 1 г/т W, свидетельствует о возможном существенном возрастании доли минеральной формы нахождения элемента в каменных углях по сравнению с бурами. Этот вывод, пока имеющий характер гипотезы, подтверждается многими фактами, но есть и исключения. Так, например, в обогащенных W (7,2 г/т) каменных углях пласта Двухаршинный (Минусинский бассейн) в процессе детальных электронно-микроскопических исследований не выявлено ни одной его минеральной частицы.

Обсуждение результатов

Проведенные исследования форм нахождения W в углях с разными уровнями его накопления свидетельствуют о том, что преобладает неминеральная форма. Комплексные исследования выполнены для углей низкой степени углефикации (марки Б1-Б3). Для каменных углей выполнены только корреляционный анализ и электронно-микроскопические исследования, но они также указывают на преобладающую роль органического вещества в концентрировании W.

Все результаты исследований свидетельствуют о преимущественно неминеральной форме нахождения W в углях. Они согласуются с немногочисленными данными других авторов. Единственной диссонирующей работой являются результаты селективного ступенчатого выщелачивания, опубликованные в обобщающей статье по формам нахождения 42 элементов-примесей в углях [7]. В настоящем исследовании эта методика не применялась в связи с неоднозначностью интерпретации результатов.

Такие исследования выполнены коллективом авторов [7] для представительной коллекции образцов бурых и каменных углей.

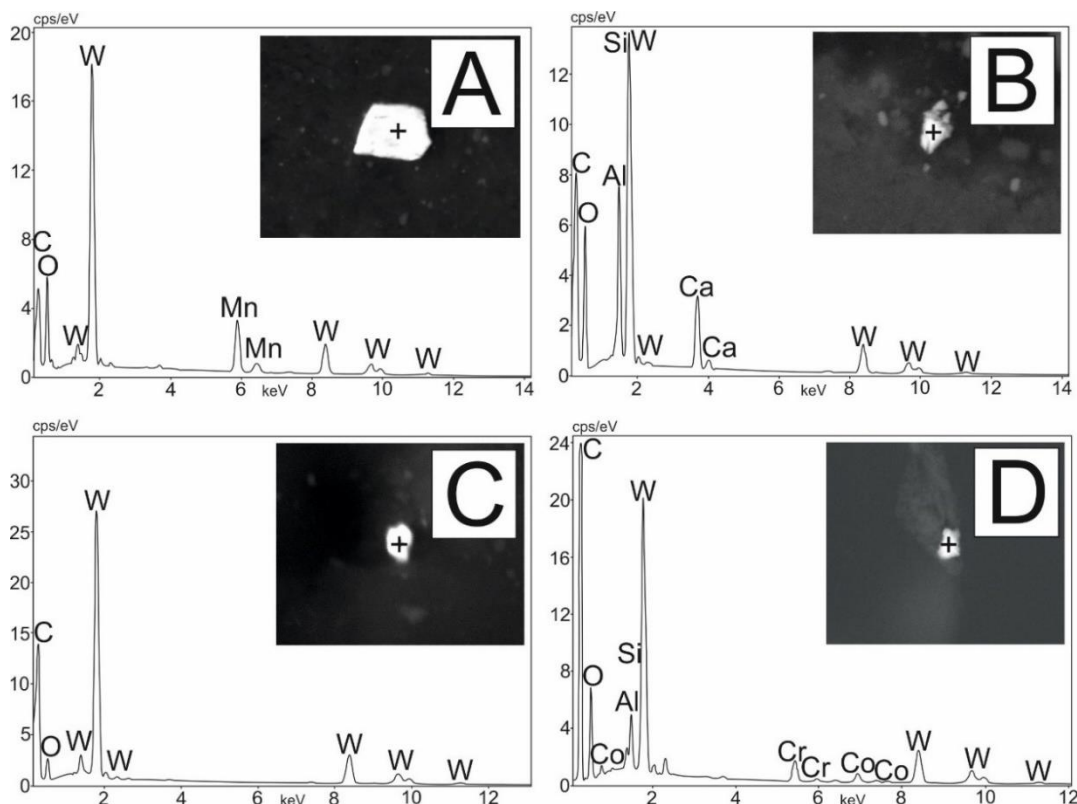


Рис. 4. Вольфрамит (А), шеелит (В) и самородный W (С) в углях пласта Великан-1, Черногорское месторождение, Минусинский бассейн. Самородный W (D) в углях пласта XI, Ольжерасское месторождение, Кузбасс

Fig. 4. Wolframite (A), scheelite (B) and native W (C) in coals of the Velikan-I coal seam, Chernogorskoe deposit, Minusinsk Basin. Native W (D) in coal of Seam XI, Olzherasskoe deposit, Kuzbass

Несмотря на совершенно иные результирующие выводы, на наш взгляд, проведенные авторами исследования не противоречат полученным нами результатам. Отметим, что сами результаты выщелачивания не подвергаются сомнению. В то же время их интерпретация, исходя из полученных новых данных, по-видимому, требует некоторой корректировки.

Согласно опубликованным данным [7], ацетат аммония удалил около 7,5 % (0–25 %) W из образцов битуминозного угля и немного больше (10 %, диапазон 0–30 %) из пяти низкосортных углей. Эти результаты интерпретируются как извлечение сорбированных форм W, что согласуется с более высокой сорбционной способностью бурых углей по сравнению с каменными. Обработка HCl обеспечила извлечение 10 % (0–25 %) W из 14 образцов битуминозного угля и почти 10 % (5–15 %) из низкокачественных углей. Соляная кислота обуславливает разрушение карбонатов, возможно, шеелита, а также, частично, хелатов, типичных для гумусовых кислот [6]. Модификации вольфрамита (ферберит и гюбнерит) соляной кислотой в условиях эксперимента практически не разлагаются. Обработкой угля HF извлекли наиболее значительные количества металла – около 30 % (10–50 %) W из битуми-

нозных углей и 45 % (40–50 %) из пяти низкосортных углей. Интерпретация этого результата в свете полученных нами данных представляется иной, чем представлена в работе. Как следует из проведенных нами исследований, количество минеральной фазы W в изученных пробах не превышает 13 %, а обычно менее 5 % (табл. 4). Основная масса W сконцентрирована в ГК. Для координации функциональных группировок ГК необходимо присутствие металла в катионной форме. В то же время в слабокислой и нейтральной среде торфяного болота или бурого угля основная масса W представлена анионами или вольфрамовой кислотой [44]. Г.М. Ескенази [45] допускает присутствие в кислой среде катиона WO_2^{2+} – аналога уранил-иона. С ее предположением согласуются и эксперименты по комплексообразованию W с органическими соединениями [46]. В последнем случае из раствора Na_2WO_4 формируются комплексы с катионом WO_2^{2+} . Максимальная эффективность формирования комплексов характерна для pH=3,3–4,8, но процесс идет и в околонеutralной среде. Близкие результаты получены при исследовании форм соединения W с гуминовыми и фульвокислотами [47]. Согласно этим данным, около 46 % W в ГК в результате реакции комплексообразования вос-

становлены из W (VI) до W (V). По аналогии с уранил-карбонатными комплексами можно допустить, что при обработке HF в случае избытка иона F^- ($F^- \gg CO_3$) произойдет разрушение W-органических комплексов и W перейдет в раствор [48]. Этим процессом разрушения органических комплексов W под действием иона F^- и обусловлен значительный выход металла из бурых углей при воздействии на них HF. Азотная кислота извлекла около 15 % (0–30 %) W из битуминозных углей и 5 % (0–5 %) из углей низкого ранга. Роль азотной кислоты принято интерпретировать как фактор, определяющий разрушение сульфидов и, отчасти, органического вещества [4]. Фактов наличия сульфидов W в углях не известно. По-видимому, здесь также определяющую роль играет органика. Итоговые показатели для выщелачивания W составили 60 % (45–85 %) для битуминозных углей и 70 % (60–75 %) для углей низкого ранга [7]. Как следует из приведенного выше обоснования, основная масса выщелоченного W связана с органическим веществом. Оставшиеся не выщелоченными 30–40 % W, по-видимому, также связаны с органическим веществом и представлены устойчивыми комплексами, образованными за счет химической координации катионов между функциональными группами [49, 50]. Эти связи весьма устойчивы, и для их разрыва требуется большое количество энергии. Эти комплексы извлекаются в щелочную вытяжку из бурых углей вместе с ГК. Итоговый выход W в щелочную вытяжку 1 % NaOH колеблется от 80 до 99 % (табл. 2, 3). В то же время остаточное количество W в ГК после воздействия HCl для ее осаждения сопоставимо с величинами остаточного количества металла в угле после ступенчатого выщелачивания [7].

Из полученных нами данных следует, что в бурых углях изученных месторождений с минеральной фазой связано не более 15 % металла, в основном менее 5 %. Исследование минеральных включений в углях разных стадий углефикации показало, что минеральные фазы представлены в основном вольфраматами: шеелитом, вольфрамитом, гюбнеритом и ферберитом. В меньшей степени выявлен тунгстит, филлотунгстит и самородный W. Тунгстит чаще встречается в более метаморфизованных углях. Возможно, это новообразованные минералы, сформировавшиеся в результате преобразования гумусового органического вещества с потерей кислородных функциональных групп и высвобождением ионов WO_4^{2-} . Известны единичные находки самородного W [14, 16]. В процессе исследований при изучении предварительно обработанных в лаборатории углей (дробление, истирание) в качестве примесей часто выявляются фазы, состоящие из W и Co; Co, Cr и W. Соотношение элементов здесь таково, что позволяет интерпрети-

ровать их как искусственные твердые сплавы соответствующих марок либо как стеллиты. Одним из фактов, подтверждающих такую интерпретацию, является находка таких образований во фракции ГК. По-видимому, они попадают в пробу в процессе пробоподготовки.

Исследование органического вещества бурого угля с разделением его на групповые составляющие: битумы, гуминовые вещества и остаточный уголь, показало, что с органическим веществом связано более 80 % W в каждом из изученных образцов, в основном более 95 %. При этом основной фазой-концентратом W в бурых углях, особенно в аномально обогащенных металлом, служат ГК. На высокомолекулярные ГК приходится 76–88 % валового содержания W в исследованных образцах.

В зрелых углях высоких стадий углефикации роль ГК снижается и, вероятно, увеличивается доля минерального вещества в концентрировании W. В процесс углефикации в результате преобразования органического вещества происходит высвобождение части W. Высвобожденный металл может выноситься [43] либо формировать аутигенные минералы. На возможную потерю W в процессе углефикации указывает более низкий его кларк для каменных углей (0,99 г/т) по сравнению с бурыми (1,2 г/т) [1]. Различия не существенны, но в совокупности с другими данными подтверждают факт потерь элемента при метаморфизме. На вынос W при возрастании степени метаморфизма углей указывает и обогащение им вод глубоких горизонтов месторождений каменного угля. Для таких месторождений характерен содовый состав подземных вод [51], благоприятный для миграции этого металла. По единичным неопубликованным данным О.Е. Лепокуровой, содержание W в водах глубоких горизонтов Кузбасса (1060 м) достигает 4,4 мкг/л, при том что в поверхностных водах содержится не более 0,04 мкг/л.

В обобщении Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис [9], со ссылкой на исследования углей Шурабского месторождения Таджикистана и Александрийского месторождения Донецкого бассейна [52], отмечено повышенное содержание W в битумных вытяжках. Эти результаты, по мнению авторов, указывают на связь W с компонентами группы лейптинита и свидетельствуют о присутствии первично растительного W в углях. Следует отметить, что изученные угли Шурабского и Александрийского месторождений крайне бедны W (4,0 и 3,0 г/т в золе угля). Его содержание в золе битума не превышает 10 г/т [52]. При зольности буроугольных битумов, как правило, не превышающей 1 %, это также ничтожно малые величины (менее 0,1 г/т в органическом веществе). Единичные определения содержания W в битумах аномально обогащенных им углей

Павловского, Манай-Ажилского и Ванчинского месторождений (табл. 2, 3) также указывают на незначительное его концентрирование в данной фракции. Во всех случаях прямого определения содержания W в битумах (7 определений) оно не превышает 1,9 г/т, обычно менее 1 г/т. Следовательно, битумы исследованных месторождений не являются концентраторами W, и их роль в накопления элемента в углях незначительна.

Эти данные не противоречат установленным фактам накопления W в травянистых и древесных растениях. На возможность биогенного накопления W в угле указывают факты аномального его концентрирования в современных растениях, в том числе в различных хвойных (сосна обыкновенная, кедр, лиственница, кедровый стланик) и лиственных (береза, тополь, рододендрон) древесных растениях, в различных осоковых и других травянистых растениях, в мхах и лишайниках [53–55]. Исследования С.Г. Дорошкевич с соавторами [54] показали, что на почвах, обогащенных вольфрамом вблизи Джидинского W-Мо комбината, его содержание в растениях возрастает на порядок. При торфообразовании и углефикации благодаря высокой миграционной способности W перераспределяется в пределах угольного пласта с обогащением при контактовых зонах. Такое проявление «закона Зильберминца» возможно только при достаточно высокой миграционной способности элемента.

Результаты ИК-спектроскопии подтверждают преимущественную связь W с органическим веществом угля. Во всех исследованных пробах на долю потенциально возможной минеральной формы приходится не более 12,7 % W. К таковой можно отнести анионную форму связи (WO_4^{2-}), зафиксированную этим методом.

Специализированные исследования форм нахождения W в аномально обогащенных им углях месторождений Вулантуга и Линканг (Китай) с применением новейших методов показали либо полное отсутствие, либо ничтожную долю минеральных форм W [18]. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что он присутствует преимущественно в кислородносвязанной органической форме, хотя поливольфрамотная форма не исключается. Вольфрам присутствует в необычной искаженной октаэдрической форме, возможно, в тригонально-призматической координации 3+3 с O [18]. Отмечено также тонко рассеянное распределение W в исследованных образцах с отсутствием «горячих точек», что исключает наличие собственных минеральных фаз металла.

Исследование коллективом авторов [56] бурых углей Павловского месторождения методом LA ICP MS показало, что концентрация W в витрините и атритито-витрините (239–605 г/т) почти на порядок

выше его содержания в глинистом веществе угля (44–66 г/т). Превалирующая роль органического вещества в концентрировании металла в данном случае очевидна. Балансовые расчеты с учетом доли витринита в органическом веществе и зольности угля показывают, что с минеральной частью здесь связано менее 5,0 % W. Этот результат хорошо согласуется с данными исследования группового состава углей этого месторождения (табл. 2, 3), показавшими, что на минеральное вещество приходится не более 4 % металла.

Выводы

В большинстве месторождений угля северной Азии, обогащенных вольфрамом, установлена отрицательная значимая корреляционная связь его содержания в углях и золах углей с зольностью. Отрицательные значимые коэффициенты корреляции типичны для углей всех изученных месторождений, аномально обогащенных вольфрамом. В углях и торфах с рядовыми и нижекларковыми содержаниями W часто отмечается положительная связь с зольностью. При этом во всех без исключения изученных случаях установлена отрицательная связь содержания W в золе угля с зольностью. Отрицательная корреляционная связь содержания W с зольностью указывает на вероятную форму его нахождения в связи с органическим веществом.

Методом анализа группового состава угля установлено, что основным носителем и концентратором W в изученных месторождениях бурых углей и торфов северной Азии является органическое вещество. Вклад минеральной фазы в целом в обогащенных W углях и в углях с рядовым его содержанием не превышает 20 %, обычно менее 5 %. Это подтверждается и данными ИК-спектроскопии, согласно которым с минеральными фазами связано не более 15 % металла в исследованных образцах.

Преобладает связь W с высокомолекулярными гумусовыми кислотами. В аномально обогащенных W бурых углях на фазу гуминовых кислот приходится от 76 до 88 % валового содержания металла. Роль битумов и низкомолекулярных гумусовых кислот в балансе W, при разном его содержании в бурых углях, незначительна.

Минеральные фазы W в качестве основной формы его нахождения для углей не характерны. В небольшом количестве, в качестве единичных находок, выявлены нано-микровключения шеелита, вольфрамит, гюбнерита и ферберита. Основные минеральные фазы связаны с гидроксидами Fe и Mn, в которые W входит в виде примеси в количестве 1–5 % наряду с другими элементами (Ge, As и др.). В более метаморфизованных каменных углях и антрацитах выявлены аутигенные минеральные образования, представленные тунгститом, филло-

тунгститом, самородным W и сложными Fe-Mn-Ca-W-O минеральными фазами.

Исследование показывает, что даже при небольшом выходе гуминовых кислот при щелочной экстракции 1 % NaOH из угля выщелачивается бо-

лее 90 % вольфрама. Это позволяет рассматривать щелочную экстракцию в качестве возможного метода промышленной переработки обогащенных вольфрамом бурых углей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shales and coals // *Int. J. of Coal Geology*. – 2009. – Vol. 78. – P. 135–148. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002> (дата обращения 27.04.2024).
2. Mineralogy and geochemistry of Late Permian coals from the Donglin Coal Mine in the Nantong coalfield in Chongqing, southwestern China / J. Chen, P. Chen, D. Yao, Z. Liu, Y. Wu, W. Liu, Y. Hu // *Int. J. of Coal Geology*. – 2015. – Vol. 149. – P. 24–40. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.06.014> (дата обращения 27.04.2024).
3. Юровский А.З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых. – М.: Недра, 1968. – 214 с.
4. Finkelman R.B. Modes of occurrence of trace elements in coal // *US Geol. Surv. Open File Rep.* – 1981. – Vol. 81–99. – 322 p.
5. Ескеназу Г., Петров П., Симеонова В. Вольфрамоносность углей некоторых угольных месторождений Болгарии // *Geologica Balcanica*. – 1982. – Vol. 12. – № 1. – P. 99–114.
6. Combustion and leaching behavior of elements in the Argonne Premium Coal Samples / R.B. Finkelman, C.A. Palmer, M.R. Krasnow, P.J. Aruscavage, G.A. Sellers, F.T. Dulong // *Energy Fuels*. – 1990. – Vol. 4. – № 6. – P. 755–766.
7. Finkelman R.B., Palmer C.A., Wang P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal // *Int. J. Coal Geol.* – 2018. – Vol. 185. – P. 138–160. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.09.005> (дата обращения 27.04.2024).
8. An evaluation of leaching to determine modes of occurrence of selected toxic elements in coal / C.A. Palmer, S.R. Krasnow, R.B. Finkelman, W.M. D'Angelo // *J. Coal Qual.* – 1993. – Vol. 12. – № 4. – P. 135–141.
9. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 538 с.
10. Modes of occurrence of elements in coal: a critical evaluation / S. Dai, R.B. Finkelman, D. French, J.C. Hower, I.T. Graham, F. Zhao // *Earth-Science Reviews*. – 2021. – Vol. 222 – 103815. URL: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103815> (дата обращения 27.04.2024).
11. Inorganic geochemistry of coal / S. Dai, R.B. Finkelman, J.C. Hower, D. French, I.T. Graham, L. Zhao. Elsevier, 2023. – 438 p. URL: <https://doi.org/10.1016/C2021-0-02977-1> (дата обращения 27.04.2024).
12. Relationships between trace elements and organic matter in coals / S. Qin, Q. Lu, Y. Li, J. Wang, Q. Zhao, K. Gao // *Journal of Geochemical Exploration*, 2018. – Vol. 188. – P. 101–110. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.01.015> (дата обращения 27.04.2024).
13. Середин В.В., Магазина Л.О. Минералогия и геохимия ископаемой древесины Павловского бурогоугольного месторождения (Приморье) // *Литология и полезные ископаемые*. – 1999. – № 2. – С. 158–173.
14. Лаврик Н.А., Литвинова Н.М., Ван-Ван-Е А.П. Самородный вольфрам и другие микроминеральные фазы вольфрама в бурых углях и золе Ушумунского бурогоугольного месторождения и Сутарского проявления (Дальний Восток) // *Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов восточной Азии: Третья Всерос. науч. конф.: сб. докладов в 2-х т.* – Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2014. – Т. 1. – С. 120–123.
15. Лаврик Н.А., Литвинова Н.М. Микроминеральная составляющая бурых углей и золы Ушумунского и Сутарского месторождений (юг Дальнего Востока) и перспективы использования // *Вестник ЗабГУ*. – 2015. – Т. 118. – № 3. – С. 38–47.
16. Ильенко С.С. Самородные элементы в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна // *Известия Томского политехнического университета*. – 2013. – Т. 323. – № 1. – С. 65–71.
17. Mineralogy and geochemistry of vitrain lens with unique trace element content from the Vulche Pole coal deposit, Bulgaria. / S.V. Vassilev, G.M. Eskenazy, M.P. Tarasov, V.I. Dimov // *Geologica Balcanica*. – 1995. – Vol. 25. – № 3–4. – P. 111–124.
18. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front uranium deposits / B. Etschmann, W. Liu, K. Li, S. Dai, F. Reith, D. Falconer, G. Kerr, D. Paterson, D. Howard, P. Kappen, J. Wykes, J. Brugger // *Chemical Geology*. – 2017. – Vol. 463. – P. 29–49. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.05.006> (дата обращения 27.04.2024).
19. Modes of occurrence of germanium and tungsten in the Spetsugli germanium ore field, Pavlovka brown coal deposit, Russian Far East / S.I. Arbuzov, D.A. Spears, S.S. Ilenok, I.Yu. Chekryzhov, V.P. Ivanov // *Ore Geology Reviews*. – 2021. – Vol. 132. – 103986. URL: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.103986> (дата обращения 27.04.2024).
20. Поваренных М.Ю., Мейтов Е.С. Результаты изучения форм нахождения редких и рассеянных элементов в бурых углях Тарбагатайского месторождения (Западное Забайкалье) // *Литология и полезные ископаемые*. – 1995. – № 4. – С. 402–414.
21. Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. – Томск: ИД «Д-Принт», 2007. – 468 с.
22. Modes of occurrence of uranium and thorium in coals and peats of Northern Asia / S.I. Arbuzov, S.G. Maslov, A.V. Volostnov, S.S. Il'enok, V.S. Arkhipov // *Solid Fuel Chemistry*. – 2012. – Vol. 46. – № 1. – P. 52–66.
23. Arbuzov S.I., Maslov S.G., Il'enok S.S. Modes of occurrence of scandium in coals and peats (a review) // *Solid Fuel Chemistry*. – 2015. – Vol. 49. – № 3. – P. 167–182. DOI: 10.7868/S0023117715030020
24. Modes of occurrence of rare earth elements in peat from Western Siberia / S.I. Arbuzov, S.G. Maslov, R.B. Finkelman, A.M. Mezhibor, S.S. Ilenok, M.G. Blokhin, E.V. Peregudina // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2018. – Vol. 184. – P. 40–48. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.10.012> (дата обращения 27.04.2024).
25. Modes of occurrence of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) in coals of Northern Asia / S.I. Arbuzov, R.B. Finkelman, S.S. Il'enok, S.G. Maslov, A.M. Mezhibor, M.G. Blokhin // *Solid Fuel Chemistry*. – 2019. – Vol. 53. – № 1. – P. 1–21. URL: <https://doi.org/10.3103/S0361521919010026> (дата обращения 27.04.2024).

26. Возможности инфракрасной спектроскопии диффузного отражения для изучения органических веществ каустобиолитов / В.П. Иванов, А.А. Дмитриенко, И.В. Рычкова, Е.Р. Исаева, Т.В. Тимкин, Д.А. Болдина, М.Г. Пахтаева // Кокс и Химия. – 2023. – № 5. – С. 33–46. URL: <https://doi.org/10.3103/S1068364X23700801> (дата обращения 27.04.2024).
27. ГОСТ 9517-94. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1996. – 11 с.
28. ГОСТ 10969-91 (ИСО 975-85, ИСО 1017-85) Угли бурые и лигниты. Методы определения выхода толуольного экстракта и содержания в нем растворимых в ацетоне веществ (смолистые вещества). – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 11 с.
29. Thermal stability of solid and aqueous solutions of humic acid / C. Kolokassidou, I. Pashalidis, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, G. Buckau // *Thermochimica Acta*. – 2007. – Vol. 454. – № 2. – P. 78–83. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.12.022> (дата обращения 27.04.2024).
30. Особенности определения металлоорганических соединений в углеродистых веществах черносланцевых отложений с применением ИК-спектроскопии диффузного отражения / В.П. Иванов, Т.В. Тимкин, Д.А. Болдина, М.Г. Пахтаева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 2. – С. 141–156.
31. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. – 400 p.
32. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization / S. Dai, D. Ren, C.-L. Chou, R.B. Finkelman, V.V. Seredin, Y. Zhou // *Int. J. Coal Geology*. – 2012. – Vol. 94. – P. 3–21.
33. Elemental and mineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: key role of N₂-CO₂-mixed hydrothermal solutions / S.F. Dai, P.P. Wang, C.R. Ward, Y.G. Tang, X.L. Song, J.H. Jiang, J.C. Hower, T. Li, V.V. Seredin, N.J. Wagner, Y.F. Jiang, X.B. Wang, J.J. Liu // *Int. J. Coal Geology*. – 2015. – Vol. 152. – P. 19–46. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.02.003> (дата обращения 27.04.2024).
34. Чечель Л.П., Замана Л.В. Геохимическая типизация техногенно-трансформированных вод Бом-Горхонского вольфрамового месторождения (Восточное Забайкалье) // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Сб. Матер. IV Всерос. научной конф. – Улан-Удэ: Геологический институт СО РАН, 2020. – С. 408–412. DOI: 10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-408-412
35. Han Z., Golev A., Edraki M.A. Review of tungsten resources and potential extraction from mine waste // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11 (7). – 701. URL: <https://doi.org/10.3390/min11070701> (дата обращения 27.04.2024).
36. Queneau P.B., Beckstead L.W., Huggins D.K. Autoclave soda digestion of scheelite concentrates with feedback control. U.S. Patent No. 4,325,919, 20 April 1982.
37. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник. Кн. 5. Редкие d-элементы. – М.: Экология, 1997. – 576 с.
38. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеи В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. 2-е изд., доп. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. – 672 с.
39. Кайдаш Е.А., Несмелов Д.Д., Васильева Е.С. Газофазный синтез дисперсных частиц на основе вольфрама и их применение // Вопросы материаловедения. – 2008. – № 2 (54). – С. 202–209.
40. Kubas G.J. Metal dihydrogen and ζ -bond. Complexes. – New York: Kluwer Academic/Plenum Publ., 2001. – 472 p.
41. Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Экстракция и компонентный состав битумоидов твердых горючих ископаемых (обзор) // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2018. – № 1. – С. 169–179. DOI: 10.26730/1999-4125-2018-1-169-179
42. Несмеянов А.Н., Никитина Т.В., Ногина О.В. Методы элементорганической химии: Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца // Лантаноиды и актиноиды. Кн. 2. – М.: Наука, 1974. – С. 644–691.
43. Wei Q., Zhang S. Atomic chemical environment of tungsten in coal: Implication for the evolution of the germanium coal deposits // *Ore Geology Reviews*. – 2022. – Vol. 150. – 105196. URL: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105196> (дата обращения 27.04.2024).
44. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). – М.: Недра, 1973. – 296 с.
45. Eskenazy G. On the binding form of tungsten in coals // *Chemical Geology*. – 1977. – Vol. 19 (2). – P. 153–159.
46. Кулиев К.А. Изучение реакции комплексообразования молибдена (VI) и вольфрама (VI) с 2,6-дифенил-4-алкилфенолами и гидрофобными аминами // Вестник СПбГУ. Физика и Химия. Сер. 4. – 2015. – Т. 2 (60). – Вып. 2. – С. 173–183.
47. Tungsten–humic substances complexation / Z. Xu, X. Liu, J. Peng, C. Qu, Y. Chen, M. Zhang, D. Liang, M. Lei, B. Tie, H. Du // *Carbon Research*. – 2022. – 1:11. URL: <https://doi.org/10.1007/s44246-022-00014-4> (дата обращения 27.04.2024).
48. Основные черты геохимии урана. (2-е издание, стереотипное, исправленное) / В.В. Щербина, Г.Б. Наумов, Е.С. Макаров, В.И. Герасимовский, Н.П. Ермолаев, Л.С. Тарасов, А.И. Тугаринов, В.Л. Барсуков, Н.Т. Соколова, А.В. Коченов, А.И. Германов. – Томск: Изд-во STT, 2013. – 374 с.
49. Волков И.В., Поляков Е.В. Комплексообразование гуминовых кислот с микроэлементами: методы и подходы // Журнал аналитической химии. – 2023. – Т. 78. – № 12. – С. 1064–1095.
50. Coagulation mechanisms of humic acid in metal ions solution under different pH conditions: a molecular dynamics simulation / Y. Ai, C. Zhao, L. Sun, X. Wang, L. Liang // *Science of The Total Environment*. – 2020. – Vol. 702 (1). – 135072. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135072> (дата обращения 27.04.2024).
51. Lepokurova O.E. Sodic groundwaters in the southern Kuznetsk Basin: isotopic and chemical characteristics and genesis // *Geochem. Int.* – 2018. – Vol. 56. – № 9. – P. 934–949. URL: <https://doi.org/10.1134/S0016702918090069> (дата обращения 27.04.2024).
52. Геохимическая характеристика бурых витринитовых углей / И.П. Адамчук, В.Н. Сасина, Д.Н. Пачаджанов, З.А. Румянцева // Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. – 1985. – № 3 (97). – С. 42–47.
53. Ковалевский А.Л. Биогеохимические поиски рудных месторождений. 2-изд. перераб. и дополн. – М.: Недра, 1984. – 172 с.

54. Оценка состояния почв и растительности г. Закаменска (Бурятия): последствия деятельности Джидинского вольфрам-молибденового комбината / С.Г. Дорошкевич, О.К. Смирнова, Б.В. Дампилова, В.В. Гайдашев // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2016. – № 5. – С. 427–441.
55. Особенности аккумуляции молибдена, вольфрама, меди и рения в биогеохимической пищевой цепи / В.В. Ермаков, С.Ф. Тютюков, В.Н. Данилова, С.Д. Хушвахтова, А.К. Бурак, И.С. Пыцкий, В.Б. Хабаров // Вестник Российского Фонда Фундаментальных Исследований. – 2013. – № 1 (77). – С. 34–38.
56. Вялов В.И., Наставкин А.В., Шишов Е.П. особенности распределения сопутствующих германию промышленно ценных микроэлементов в углях Павловского месторождения (участок «Спецугли») // Химия твердого топлива. – 2021. – № 1. – С. 17–28. DOI: 10.31857/S0023117721010084

Информация об авторах

Сергей Иванович Арбузов, доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. siarbuzov@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6378-4103>

Андрей Сергеевич Торопов, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник химического факультета, Московский государственный университет, Россия, 119234, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1. torop990@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7759-2831>

Сергей Сергеевич Ильенко, кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. ilenokss@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0216-4485>

Владимир Петрович Иванов, доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; ivp2005@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7468-0174>

Алексей Сергеевич Холодов, кандидат географических наук, старший научный сотрудник, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159. alex.holodov@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-6916-0596>

Наталья Владимировна Зарубина, научный сотрудник, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Россия, 690022 г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159. nat-zarubina@yandex.ru

Владимир Викторович Иванов, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159. d159327@yandex.ru

Поступила в редакцию: 03.05.2024

Поступила после рецензирования: 20.05.2024

Принята к публикации: 31.05.2024

REFERENCES

1. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shales and coals. *Int. J. of Coal Geology*, 2009, vol. 78, pp. 135–148. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002> (accessed 27 April 2024).
2. Chen J., Chen P., Yao D., Liu Z., Wu Y., Liu W., Hu Y. Mineralogy and geochemistry of Late Permian coals from the Donglin Coal Mine in the Nantong coalfield in Chongqing, southwestern China. *Int. J. of Coal Geology*, 2015, vol. 149, pp. 24–40. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.06.014> (accessed 27 April 2024).
3. Yurovskiy A.Z. *Mineral components of solid fossil fuels*. Moscow, Nedra Publ., 1968. 214 p. (In Russ.)
4. Finkelman R.B. Modes of occurrence of trace elements in coal. *US Geol. Surv. Open File Rep.*, 1981, vol. 81–99, 322 p.
5. Eskenazy G., Petrov P., Simeonova V. Tungsten content of coals in some coal deposits of Bulgaria. *Geologica Balcanica*, 1982, vol. 12, no. 1, pp. 99–114.
6. Finkelman R.B., Palmer C.A., Krasnow M.R., Aruscavage P.J., Sellers G.A., Dulong F.T. Combustion and leaching behavior of elements in the Argonne Premium Coal Samples. *Energy Fuels*, 1990, vol. 4, no. 6, pp. 755–766.
7. Finkelman R.B., Palmer C.A., Wang P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. *Int. J. Coal Geol.*, 2018, vol. 185, pp. 138–160. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.09.005> (accessed 27 April 2024).
8. Palmer C.A., Krasnow S.R., Finkelman R.B., D'Angelo W.M. An evaluation of leaching to determine modes of occurrence of selected toxic elements in coal. *J. Coal Qual.*, 1993, vol. 12, no. 4, pp. 135–141.
9. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Valuable impurity elements in coals*. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2006. 538 p. (In Russ.)
10. Dai S., Finkelman R.B., French D., Hower J.C., Graham I.T., Zhao F. Modes of occurrence of elements in coal: A critical evaluation. *Earth-Science Reviews*, 2021, vol. 222, 103815. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103815> (accessed 27 April 2024).
11. Dai S., Finkelman R.B., Hower J.C., French D., Graham I.T., Zhao L. *Inorganic Geochemistry of Coal*. Elsevier, 2023. 438 p. Available at: <https://doi.org/10.1016/C2021-0-02977-1> (accessed 27 April 2024).

12. Qin S., Lu Q., Li Y., Wang J., Zhao Q., Gao K. Relationships between trace elements and organic matter in coals. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, vol. 188, pp. 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.01.015> (accessed 27 April 2024).
13. Seredin V.V., Magazina L.O. Mineralogy and geochemistry of fossil wood of the Pavlovskoe lignite deposit (Primorye). *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 1999, no. 2, pp. 158–173. (In Russ.)
14. Lavrik N.A., Litvinova N.M., Van-Van-E A.P. Native tungsten and other micromineral phases of tungsten in lignite and ash of the Ushumun lignite deposit and the Sutar occurrence (Far East). *Issues of geology and integrated development of natural resources in East Asia. Third All-Russian scientific conference*. Blagoveshchensk, IGIP DVO RAN Publ., 2014. Vol. 1, pp. 120–123. (In Russ.)
15. Lavrik N.A., Litvinova N.M. Micro-mineral component of lignites and ash from the Ushumunskoye and Sutarskoye deposits (south of the Far East) and prospects for use. *Vestnik ZabGU*, 2015, vol. 118, no. 3, pp. 38–47. (In Russ.)
16. Ilenok S.S. Native elements in coals and ash of Azeyskoye coal deposit in Irkutsk coal basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2013, vol. 323, no. 1, pp. 65–71. (In Russ.)
17. Vassilev S.V., Eskenazy G.M., Tarasov M.P., Dimov V.I. Mineralogy and geochemistry of vitrain lens with unique trace element content from the Vulche Pole coal deposit, Bulgaria. *Geologica Balcanica*, 1995, vol. 25, no. 3–4, pp. 111–124.
18. Etschmann B., Liu W., Li K., Dai S., Reith F., Falconer D., Kerr G., Paterson D., Howard D., Kappen P., Wykes J., Brugger J. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front uranium deposits. *Chemical Geology*, 2017, vol. 463, pp. 29–49. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.05.006> (accessed 27 April 2024).
19. Arbuzov S.I., Spears D.A., Ilenok S.S., Chekryzhov I.Yu., Ivanov V.P. Modes of occurrence of germanium and tungsten in the Spetsugli germanium ore field, Pavlovka brown coal deposit, Russian Far East. *Ore Geology Reviews*, 2021, 103986. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.103986> (accessed 27 April 2024).
20. Povarennykh M.Yu., Meitov E.S. Results of the study of rare and trace elements in brown coals of Tarbagatay deposit (Western Transbaikalia). *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 1995, no. 4, pp. 402–414.
21. Arbuzov S.I., Ershov V.V. *Geochemistry of rare elements in coal of Siberia*. Tomsk, D-Print, 2007. 468 p. (In Russ.)
22. Arbuzov S.I., Maslov S.G., Volostnov A.V., Il'enok S.S., Arkhipov V.S. Modes of occurrence of uranium and thorium in coals and peats of Northern Asia. *Solid Fuel Chemistry*, 2012, vol. 46, no. 1, pp. 52–66.
23. Arbuzov S.I., Maslov S.G., Il'enok S.S. Modes of occurrence of scandium in coals and peats (a review). *Solid Fuel Chemistry*, 2015, vol. 49, no. 3, pp. 167–182. DOI: 10.7868/S0023117715030020
24. Arbuzov S.I., Maslov S.G., Finkelman R.B., Mezhibor A.M., Ilenok S.S., Blokhin M.G., Perehudina E.V. Modes of occurrence of rare earth elements in peat from Western Siberia. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, vol. 184, pp. 40–48. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.10.012
25. Arbuzov S.I., Finkelman R.B., Il'enok S.S., Maslov S.G., Mezhibor A.M., Blokhin M.G. Modes of occurrence of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) in coals of Northern Asia. *Solid Fuel Chemistry*, 2019, vol. 53, no. 1, pp. 1–21. DOI: 10.3103/S0361521919010026
26. Ivanov V.P., Dmitrienko A.A., Rychkova I.V., Isayeva E.R., Timkin T.V., Boldina D.A., Pahtaeva M.G. Analysis of organic matter in caustobololiths by diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy. *Coke and Chemistry*, 2023, vol. 66, no. 5, pp. 264–276. Available at: <https://doi.org/10.3103/S1068364X23700801> (accessed 27 April 2024).
27. SS 9517-94. *The solid fuel. Methods for determining the yield of humic acids*. Moscow, IPK Izdatelstvo standartov Publ., 1996. 11 p. (In Russ.)
28. SS 10969-91 (ISO 975-85, ISO 1017-85). *Brown coals and lignites. Methods for determining the yield of toluene extract and the content of acetone-soluble substances in it (resinous substances)*. Moscow, Izdatelstvo standartov Publ., 1992. 11 p. (In Russ.)
29. Kolokassidou C., Pashalidis I., Costa C.N., Efstathiou A.M., Buckau G. Thermal stability of solid and aqueous solutions of humic acid. *Thermochimica Acta*, 2007, vol. 454, no. 2, pp. 78–83. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.12.022> (accessed 27 April 2024).
30. Ivanov V.P., Timkin T.V., Boldina D.A., Pakhtaeva M.G. Features of determining organometallic compounds in organic matters of black shale using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 2, pp. 141–156. (In Russ.)
31. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*. New Jersey, John Wiley & Sons, 2009. 400 p.
32. Dai S., Ren D., Chou C.-L., Finkelman R.B., Seredin V.V., Zhou Y. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *Int. J. Coal Geology*, 2012, vol. 94, pp. 3–21. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.02.003> (accessed 27 April 2024).
33. Dai S.F., Wang P.P., Ward C.R., Tang Y.G., Song X.L., Jiang J.H., Hower J.C., Li T., Seredin V.V., Wagner N.J., Jiang Y.F., Wang X.B., Liu J.J. Elemental and mineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: key role of N₂-CO₂-mixed hydrothermal solutions. *Int. J. Coal Geol.*, 2015, vol. 152, pp. 19–46. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.02.003> (accessed 27 April 2024).
34. Chechel L.P., Zamana L.V. Geochemical typification of the Bom-Gorkhon tungsten deposit technogenic-transformed waters (East Transbaikalia). *Water-rock interaction: geological evolution. Proceedings of the IV All-Russian scientific conference*. Ulan-Ude, 2020. pp. 408–412. (In Russ.) DOI: 10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-408-412
35. Han Z., Golev A., Edraki M. A review of tungsten resources and potential extraction from mine waste. *Minerals*, 2021, 11, 701. Available at: <https://doi.org/10.3390/min11070701> (accessed 27 April 2024).
36. Queneau P.B., Beckstead L.W., Huggins D.K. *Autoclave soda digestion of scheelite concentrates with feedback control*. U.S. Patent No. 4,325,919, 20 April 1982.
37. Ivanov V.V. *Ecological geochemistry of elements: reference book. B. 5: Rare d-elements*. Moscow, Ekologiya Publ., 1997. 576 p. (In Russ.)
38. Kraynov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. *Geochemistry of ground waters. Theoretical, applied and environmental aspects*. 2nd ed., supplemented. Moscow, CentrLitNefteGas Publ., 2012. 672 p. (In Russ.)

39. Kaidash E.A., Nesmelov D.D., Vasilyeva E.S. Gas phase synthesis of dispersed particles on the base of W and their application. *Inorganic materials: applied research*, 2008, no. 2 (54), pp. 202–209. (In Russ.)
40. Kubas G.J. *Metal Dihydrogen and σ -Bond. Complexes*. New York, Kluwer Academic/Plenum Publ., 2001. 472 p.
41. Shpakodraev K.M., Zherebtsov S.I., Ismagilov Z.R. Extraction and component composition of bitumens from solid Fossil fuels (review). *Bulletin of the Kuzbass state technical university*, 2018, no. 1, pp. 169–179. (In Russ.) DOI: 10.26730/1999-4125-2018-1-169-179
42. Nesmeyanov A.N., Nikitina T.V., Nogina O.V. *Methods of organoelement chemistry: subgroups of copper, scandium, titanium, vanadium, chromium, manganese. Lanthanides and actinoids*. B. 2. Moscow, Nauka Publ., 1974. pp. 644–691. (In Russ.)
43. Wei Q., Zhang S. Atomic chemical environment of tungsten in coal: Implication for the evolution of the germanium coal deposits. *Ore Geology Reviews*, 2022, vol. 150, 105196. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105196> (accessed 27 April 2024).
44. Kraynov S.R. *Geochemistry of rare elements in the groundwater (in relation to geochemical field searches)*. Moscow, Nedra Publ., 1973. 296 p. (In Russ.)
45. Eskenazy G. On the binding form of tungsten in coals. *Chemical Geology*, 1977, vol. 19 (2), pp. 153–159.
46. Kuliev K.A. A study of complex formation of molybdenum(vi) and tungsten(vi) with 2,6-dithiol-4-alkylphenols and hydrophobic amines. *Vestnik of St. Petersburg State University. Physics and Chemistry*, 2015, vol. 2 (60), pp. 173–183. (In Russ.)
47. Xu Z., Liu X., Peng J. Tungsten–humic substances complexation. *Carbon Research*, 2022, 1:11. Available at: <https://doi.org/10.1007/s44246-022-00014-4> (accessed 27 April 2024).
48. Shcherbina V.V., Naumov G.B., Makarov E.S., Gerasimovsky V.I., Ermolaev N.P., Tarasov L.S., Tugarinov A.I., Barsukov V.L., Sokolova N.T., Kochenov A.V., Germanov A.I. *Basic features of uranium geochemistry*. 2nd ed. Tomsk, STT Publ. House, 2013. 374 p. (In Russ.)
49. Volkov I.V., Polyakov E.V. Complexation of humic acids with trace elements: methods and approaches. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 2023, vol. 78, no. 12, pp. 1575–1602. DOI: 10.31857/S0044450223120228
50. Ai Y., Zhao C., Sun L., Wang X., Liang L. Coagulation mechanisms of humic acid in metal ions solution under different pH conditions: a molecular dynamics simulation. *Science of The Total Environment*, 2020, vol. 702 (1), 135072. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135072> (accessed 27 April 2024).
51. Lepokurova O.E. Sodic groundwaters in the southern Kuznetsk Basin: isotopic and chemical characteristics and genesis. *Geochem. Int.*, 2018, vol. 56 (9), pp. 934–949. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0016702918090069> (accessed 27 April 2024).
52. Adamchuk I.P., Sasina V.H., Pachajanov D.N., Rummyantseva Z.A. Geochemical characterisation of brown vitrinite coals. *Izv. of the Academy of Sciences of the Tajik SSR. Phys.-Mat., Chem. and Geol. Sciences*, 1985, no. 3 (97), pp. 42–47. (In Russ.)
53. Kovalevsky A.L. *Biogeochemical prospecting of ore deposits*. 2nd ed. revised and supplemented. Moscow, Nedra Publ., 1984. 172 p. (In Russ.)
54. Doroshkevich S.G., Smirnova O.K., Dampilova B.V., Gaidashev V.V. Assessment of soil and vegetation conditions in Zakamensk (Buryatia): the consequences of operating Dzhidat tungsten-molybdenum plant. *Geoecology, engineering geology, hydrogeology, geocryology*, 2016, no. 5, pp. 427–441. (In Russ.)
55. Yermakov V., Tyutikov S., Danilova V., Hushvakhtova S., Buryak A., Pytsky I., Khabarov V. Specifics of the accumulation of Mo, W, Cu and Re in the biogeochemical food chain. *Russian foundation for basic research journal*, 2013, no. 1 (77), pp. 34–38. (In Russ.)
56. Vyalov V.I., Nastavkin A.V., Shishov E.P. Distribution of industrially valuable trace elements associated with germanium in the coals of the Pavlovsk deposit (Spetsugli Section). *Solid Fuel Chemistry*, 2021, vol. 55, no. 1, pp. 14–25. Available at: <https://doi.org/10.3103/S0361521921010080> (accessed 27 April 2024).

Information about the authors

Sergey I. Arbuzov, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. siarbuzov@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6378-4103>

Andrey S. Toropov, Cand. Sc., Researcher, Moscow State University, 1, Leninskie Gory street, Moscow, 119234, Russian Federation. torop990@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7759-2831>

Sergey S. Ilenok, Cand. Sc., Senior Lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. ilenokss@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0216-4485>

Vladimir P. Ivanov, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. ivp2005@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7468-0174>

Aleksei S. Kholodov, Cand. Sc., Senior Researcher, Far East Geological Institute FEB RAS, 159, 100 Letiya Vladivostoka avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. alex.holodov@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-6916-0596>

Natalia V. Zarubina, Researcher, Far East Geological Institute FEB RAS, 159, 100 Letiya Vladivostoka avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. nat-zarubina@yandex.ru

Vladimir V. Ivanov, Cand. Sc., Leading Researcher, Far East Geological Institute FEB RAS, 159, 100 Letiya Vladivostoka avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. d159327@yandex.ru

Received: 03.05.2024

Revised: 20.05.2024

Accepted: 31.05.2024

UDC 553:661.834

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4674

Lithium capacity of Kazakhstan mineral resource base

M.K. Absametov¹, G.Yu. Boyarko², E.M. Dutova²,
L.M. Bolsunovskaya²✉, N.M. Itemen¹, D.B. Chenzybaev¹

¹ Satbayev University, Almaty, Republic of Kazakhstan

² National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉bolsunovskl@tpu.ru

Abstract. Relevance. Weak knowledge of the territory of the Republic of Kazakhstan on lithium raw materials previously mined in the East Kazakhstan region. **Aim.** To study lithium raw material base in the Republic of Kazakhstan and prospects for the extraction of lithium raw materials. **Methods.** Content analysis of all information on the subject of the mineral resource base of lithium in the Republic of Kazakhstan. **Results.** Within the Republic of Kazakhstan, ore deposits of scapolite pegmatites and lithium-bearing greisens-hydrothermal growths are known along alkaline granites. Residual lithium reserves from previously developed rare metal deposits that are equivalent to 36.3 thousand tons of Li₂O, predicted resources of known lithium occurrences are estimated at 140 thousand tons of Li₂O. It is possible to develop known rare metal deposits with the extraction of tantalum, niobium, beryllium and associated extraction of spodumene concentrate. GRK «Ognevsky Mining and Processing Plant» is already planning to put back to mining of tantalum and beryl (with the associated extraction of spodumene concentrate – up to 2.5 thousand tons/year) at the Bakennoe deposit and processing the resulting ore concentrates at the operating Ulba metallurgical plant of Kazatomprom. With regard to lithium-bearing hydro-mineral resources of the Republic of Kazakhstan, the situation is more complicated, due to the data limitations on the completeness of formation water testing and the reliability of data on surface waters of stagnant lakes. Such oil and gas fields as Karachaganak (up to 196 mg/l Li₂O), Kolkuduk (up to 130 mg/l Li₂O), Teplovskoe (up to 82.5 mg/l), Urikhtau (up to 52 mg/l) and Western Opak (up to 45 mg/l) are known for high concentration of lithium in formation waters. First two deposits are ready for oil and gas development and production with an annual extraction of up to 1 thousand tons of lithium carbonate. With regard to the lithium content of stagnant lakes of the Republic of Kazakhstan, it should be noted almost total lack of reliable information on sampling their surface waters. Given the fact of finding industrially significant lithium-bearing hydro-mineral lake deposits in adjacent regions of China and Mongolia, it is necessary to intensify the thematic works to assess the lithium content of endorheic lakes throughout the Republic of Kazakhstan, with sampling not only of surface waters, but also of natural brine, lake mud, saline clayey rocks of solonchaks and takyrs.

Keywords: strategic raw materials, lithium, spodumene pegmatites, rare metal greisen-hydrothermalite formations, hydromineral deposits, Republic of Kazakhstan

Acknowledgements: The article is a result of a work of the target program of the Committee of Geology of the Ministry of Industry and Infrastructure Development of the Republic of Kazakhstan No. BR10262555 on the topic "Thermal energy, mineral raw materials and therapeutic potential of thermomineral and industrial groundwater of Kazakhstan".

For citation: Absametov M.K., Boyarko G.Yu., Dutova E.M., Bolsunovskaya L.M., Itemen N.M., Chenzybaev D.B. Lithium capacity of Kazakhstan mineral resource base. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 141–154. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4674

УДК 553:661.834
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4674
Шифр специальности ВАК: 1.6.10

Литиевый потенциал минерально-сырьевой базы Республики Казахстан

М.К. Абсаметов¹, Г.Ю. Боярко², Е.М. Дутова²,
Л.М. Болсуновская²✉, Н.М. Итемен¹, Д.Б. Ченсизбаев¹

¹ Национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева,
Республика Казахстан, г. Алматы

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉bolsunovskl@tpu.ru

Аннотация. Актуальность работы обусловлена слабой изученностью территории Республики Казахстан на литиевое сырье, ранее добываемое в Восточно-Казахстанской области. **Цель:** изучение сырьевой базы лития Республики Казахстан и перспектив добычи литиевого сырья. **Методы:** контент-анализ всей информации по тематике минерально-сырьевой базы лития Республики Казахстан. **Результаты.** В пределах Республики Казахстан известны рудные месторождения скаполитовых пегматитов и литиеносных грейзен-гидротермальных образований по щелочным гранитам. Остаточные запасы литиевого сырья разрабатываемых ранее редкометалльных месторождений составляют 36,3 тыс. т Li_2O , прогнозные ресурсы известных литиевых проявлений оцениваются в 140 тыс. т Li_2O . Возможна разработка известных редкометалльных месторождений с добычей тантала, ниобия, бериллия и попутным извлечением сподуменового концентрата. ГРК «Огневский ГОК» уже планирует работы по возобновлению добычи тантала и берилла (с попутным извлечением сподуменового концентрата – до 2,5 тыс. т/год) на Бакенном месторождении и переработкой полученных рудных концентратов на действующем Ульбинском металлургическом заводе Казатомпрома. В отношении литиеносных гидроминеральных ресурсов Республики Казахстан ситуация более сложная ввиду ограниченности данных опробования околонефтяных вод и достоверности данных поверхностных вод бессточных озер. Известны высокие концентрации лития в околонефтяных водах нефтегазовых месторождений Карачаганак (до 196 мг/л Li_2O), Колькудук (до 130 мг/л Li_2O), Тепловское (до 82,5 мг/л), Урихтау (до 52 мг/л) и Западный Опак (до 45 мг/л), на первых двух возможна организация промыслов с годовым извлечением до 1 тыс. т карбоната лития. В отношении литиеносности бессточных озер Республики Казахстан следует отметить практически полное отсутствие достоверных данных опробования их поверхностных вод. Учитывая факт обнаружения промышленно значимых литиеносных гидроминеральных озерных месторождений в смежных районах Китая и Монголии, следует активизировать тематические работы по оценке литиеносности бессточных озер на всей территории Республики Казахстан с опробованием не только поверхностных вод, но и придонной рапы, ила озер, засоленных глинистых пород солончаков и такрыров.

Ключевые слова: стратегическое сырье, литий, сподуменовые пегматиты, редкометалльные грейзено-гидротермалитовые образования, гидроминеральные месторождения, Республика Казахстан

Благодарности: Статья написана в рамках целевой программы Комитета геологии Министерства индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан № BR10262555 по теме «Теплоэнергетический, минерально-сырьевой и лечебно-оздоровительный потенциал термоминеральных и промышленных подземных вод Казахстана».

Для цитирования: Литиевый потенциал минерально-сырьевой базы Республики Казахстан / М.К. Абсаметов, Г.Ю. Боярко, Е.М. Дутова, Л.М. Болсуновская, Н.М. Итемен, Д.Б. Ченсизбаев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 141–154. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4674

Introduction

Lithium raw materials are used to ensure the production of lithium products for the aluminum industry (in the alumina electrolysis, aluminum alloying) [1–3], in nuclear power engineering (coolant, hydrogen accumulation) [4–6], in glass ceramics (lithium metasilicates) [7–9], in lubricants [10–11], in electric batteries (electrolytes and anodes) [12–15]. The latter usage of lithium products is the fastest growing in terms of consumption [16–18].

Global lithium consumption in the early 1990s was 9–10 thousand tons/year of 100% Li, followed by a smooth increase in consumption to 26 thousand tons of 100% Li in 2015. Then there has been an explosive increase in lithium product demand, primarily for the production of electric batteries up to 180 thousand tons of 100% Li by 2023 [8, 11, 17–20]. The commodity flows of lithium raw materials from producing countries to their consumers have changed [18–20], new suppliers

have appeared, new lithium mining and exploration projects for these raw materials are being financed. The resumption of lithium raw materials production in the Republic of Kazakhstan is also becoming relevant.

Manifestations of lithium mineral raw materials were recorded on the territory of the Republic of Kazakhstan for carrying out geological exploration in the 1950s and 1970s. However, due to the presence of an operating mining production at the large and rich Zavitskiy deposit of spodumene pegmatites in Russia [21] relatively lithium-poor rare metal deposits of the Irtysh province [22] at that time were of interest only for the extraction of tantalum and tin. Lithium mineralization manifestations and lithium-containing groundwaters in the territory of the Republic of Kazakhstan were only recorded and not studied further. The explosive growth of the world consumption of lithium products in the manufacture of electric batteries, which began in 2015 [23], led to a significant increase in average annual prices for raw lithium carbonate from 6.5 USD/kg in 2015 to 37.0 USD/kg in 2022 [24]. As a result, interest in investment projects of exploration and extraction of lithium raw materials with a reassessment of their technical and economic indicators such as revenue and profitability has resumed. So, several issues focused on the reevaluation of the state of the lithium raw material base of the Republic of Kazakhstan in the new economic conditions are overdue.

Methods

The data of lithium ore mineralization findings on geological exploration for rare metal raw materials in the territory of the Republic of Kazakhstan for previous years, laboratory analyses of underground industrial and formation waters, surface waters of lakes, as well as factual and analytical information in literary sources devoted to the mineral resource base of lithium of the Republic of Kazakhstan were collected. The information was verified from the standpoint of reliability and generalized throughout the country.

Mineral resource base of lithium raw materials of the Republic of Kazakhstan

Deposits and manifestations of lithium on the territory of the Republic of Kazakhstan are represented by two types of raw materials – ore and hydromineral. They differ in technologies of minerals processing and logistics of location.

Lithium ore mineralization on the territory of the Republic of Kazakhstan is represented by two geological types – spodumene-containing rare-metal pegmatites and lithium-bearing greisenized alkaline granites [25], deposits and manifestations of which are concentrated within the Irtysh rare-metal zone [22] (Fig. 1).

Rare-metal pegmatites are concentrated in the Kolba-Naryn ore zone (belt) within the Karagoin-Saryozek, Asubulak and Ognevsky pegmatite fields

[22, 26, 27]. At the Bakennoe, Yubileynoe, Verkhne-Baymurzinskoe, and Akhmetkino fields (Fig. 1), lithium raw materials were considered as a passing component when calculating reserves. Bakennoe deposits (residual reserves of 8.9 thousand tons of Li_2O with an average content of 0.119% Li_2O), Yubileynoe, Belaya Gora, Verkhne-Baimurzinskoe and Kvartsevoe were developed by the Belogorsky Mining and Processing Plant for tantalum-niobium, tin and beryllium raw materials in the 1950s and 1990s, the associated spodumene was not extracted during ore enrichment. As a result, lithium-bearing technogenic formations, including 15.8 thousand tons of Li_2O with a content of 0.28–0.32% Li_2O , accumulated in the tailings dumps of the processing plants of Belogorsky GOK, and another 16 thousand tons of Li_2O with a content of 0.1% Li_2O in the dumps of its mines [28]. At the proved rare metal deposits of pegmatites of the Central Flank, 36.3 thousand tons of residual balance reserves of Li_2O were taken into account, including 23 thousand tons of Li_2O at the reserve Akhmetkino deposit with a content of 0.35% Li_2O [28].

All previously identified rare metal pegmatites of the Kolba-Naryn ore zone were found in areas of massive exposure of the Earth's surface (14% of the territory), while the rest areas of the belt are covered by loose sediments, including the cover of the Zaisan Depression. The fund of easily discovered deposits in the region is actually exhausted. That is why geophysical and geochemical research methods, which allow identifying overlapped and uncovered geological objects with ore mineralization, will be effective for searching new rare metal deposits. For example, geochemical anomalies of lithium have been identified in the southeastern extension of the Kolba-Naryn ore zone (Cherdoyakskaya, Burabayskaya, Kalgutinskaya, Karasuiskaya), which can be objects of search and evaluation of new lithium deposits [29], as well as a new area of spodumene pegmatites distribution, a point southwest of the Bakennoe deposit [30].

Manifestations and rare metal deposits *greisen-hydrothermalites formations* with tin, tin-tungsten, used tantalum-niobium and lithium mineralization is denominated throughout the Irtysh rare metal zone. Lithium mineralization in the form of spodumene, zinnwaldite and lepidolite identified for niobium-zirconium-rare earth deposits in the Upper Espe, Karasu and Kokkol river, the manifestation of Azutau and many other ore objects [31] (Fig. 1). Interest in greisenized granites as a promising lithium raw material appeared when the Alakhinskoe field of spodumene granite-porphyry in the adjacent region of the Altai mountains (Russia) was discovered [33]. This led to the opening within the Kolba-Naryn ore zones Novo-Akhmirovskoe deposits of lithium Topaz granites with zinnwaldite with the author's estimates of inferred resources of lithium raw materials from 32 thousand tons of Li_2O (data Altay geological-geophysical expedition) to 110 kt with Li_2O content of 0.2–0.4% Li_2O [33].

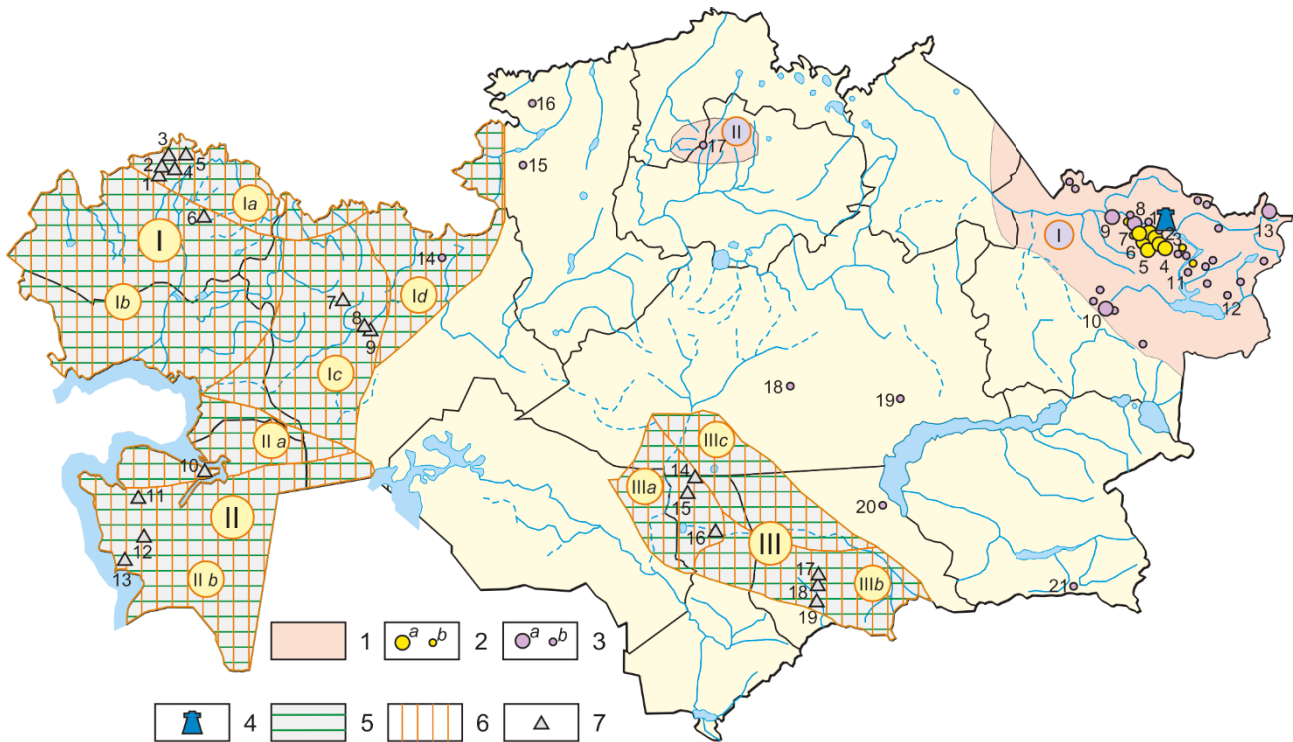


Fig. 1. Lithium mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan: 1–3 – ore lithium mineralization: 1 – rare metal provinces (I – Irtysh, II – Kokchetav), 2 – deposits (a) and manifestations (b) of spodumene pegmatites (1 – Bakennoe, 2 – Yubileyное, 3 – Verkhne-Baymurzinskoe, 4 – Belaya Gora, 5 – Ognevskoe, 6 – Akhmetkino, 7 – Tochka), 3 – deposits (a) and manifestations (b) of rare-metal greisen-hydrothermalite formations (8 – Novo-Akhmirovskoe, 9 – Kvaritsevoe, 10 – Verkhnee Espe, 11 – Cherdaiyak, 12 – Karasu, 13 – Kokkol, 14 – Verkhne-Irgizskoe, 15 – Drozhzhilovskoe, 16 – Smirnovskoe, 17 – Totoguz, 18 – Karaobinskoe, 19 – Zhanet, 20 – Maykol, 21 – Karagailyaktas); 4 – enterprise for processing rare metal raw materials – Ulba Metallurgical Plant, 5–7 – hydromineral raw materials of near-oil waters: 5 – oil and gas provinces (I – Caspian, II – Mangystau-Ustyurt, III – Shu-Sarsu), 6 – oil and gas regions (Ia – North Caspian, Ib – East Caspian, Ic – East-Emben, Id – Aktobe-Priural'skaya, Ila – Buzachin-North-Ustyurt, Ilb – South-Mangystau-Ustyurt, IIIa – Kokpansor, IIIb – Moyinkum, IIIc – Tesbulak), 7 – oil and gas fields with lithium-bearing formation waters (1 – Tokarevskoe, 2 – Tsyganovskoe, 3 – Ulyanovskoe, 4 – Gremyachinskoe, 5 – Teplovskoe, 6 – Karachaganak, 7 – Urikhtau, 8 – Kenkiyak, 9 – Zhanazhol, 10 – Komsomolskoe, 11 – Ozen, 12 – Asar, 13 – Bekturly, 14 – Ortalyk, 15 – West Opak, 16 – Pridorozhnoe, 17 – Kolkuduk, 18 – Airakty, 19 – Amangeldy)

Рис. 1. Литиевое минеральное сырье Республики Казахстан: 1–3 – рудная литиевая минерализация: 1 – редкометалльные провинции (I – Прииртышская, II – Кокчетавская), 2 – месторождения (a) и проявления (b) сподуменовых пегматитов (1 – Бакенное, 2 – Юбилейное, 3 – Верхне-Баймурзинское, 4 – Белая Гора, 5 – Огневское, 6 – Ахметкино), 3 – месторождения (a) и проявления (b) редкометалльных грейзено-гидротермалитовых образований (7 – Ново-Ахмировское, 8 – Кварцевое, 9 – Верхнее Эспе, 10 – Чердак, 11 – Карасу, 12 – Кокколь, 13 – Верхне-Иргизское, 14 – Дрожиловское, 15 – Смирновское, 16 – Тотогуз, 17 – Караобинское, 18 – Жанет, 19 – Майколь, 20 – Карагайлыктас); 4 – предприятие по переработке редкометалльного сырья – Ульбинский металлургический завод, 5–7 – гидроминеральное сырье околонефтяных вод: 5 – нефтегазоносные провинции (I – Прикаспийская, II – Мангыстау-Устюртская, III – Шу-Сарсуйская), 6 – нефтегазоносные области (Ia – Северо-Прикаспийская, Ib – Восточно-Прикаспийская, Ic – Восточно-Эмбенская, Id – Актобинско-Приуральская, Ila – Бузачинско-Северо-Устюртская, Ilb – Южно-Мангыстау-Устюртская, IIIa – Кокпансорская, IIIb – Мойын-кумская, IIIc – Тесбулакская), 7 – нефтегазовые месторождения с литиеносными околонефтяными водами (1 – Токаревское, 2 – Цыгановское, 3 – Ульяновское, 4 – Гремячинское, 5 – Тепловское, 6 – Карачаганак, 7 – Урихтау, 8 – Кенкияк, 9 – Жанажол, 10 – Комсомольское, 11 – Озен, 12 – Асар, 13 – Бектурлы, 14 – Орталык, 15 – Западный Опа, 16 – Придорожное, 17 – Колькудук, 18 – Айракты, 19 – Амангельды)

In addition to the Irtysh rare metal zone lithium mineralization was recorded on a separate deposits and manifestations of rare metal greisen-hydrothermalites formations: upper-Irgiz in Aktobe region [34], Smirnoff and Druzhilovskiy in Kostanay region [35], Totopos in Akmola region [36], Carabinae and Zhanet

in Karaganda region [37], Mycol in Zhambyl region and Karacailyas in Almaty region [38] (Fig. 1).

Hydromineral lithium raw materials in the territory of the Republic of Kazakhstan are known as part of underground industrial waters and surface waters of saline closed lakes, but have not been evaluated for its industrial value.

Table. Results of testing the formation waters on Li of the oil fields of the Republic of Kazakhstan

Таблица. Результаты опробования околонефтяных вод месторождений Республики Казахстан на литий

Oil and gas taxa/Нефтегазовые таксоны			Li content, mg/l
Province Провинция	Region Область	Field Месторождение	Содержание Li, мг/л
Caspian Прикаспийская	North Caspian Северо-Прикаспийская	Tokarevskoe Токаревское	13–39*
		Tsyganovskoe Цыгановское	25,1
		Ulyanovskoe Ульяновское	2–40
		Gremyachenskoe Гремяченское	20,6
		Ulyanovskoe Ульяновское	1,5–25,8
		Gremyachenskoe Гремяченское	13,5
		Teplovskoe Тепловское	2,2–30,0
	East Caspian Восточно-Прикаспийская	Karachaganak Карачаганак	13,4
	East-Emben Восточно-Эмбенская	Urikhtau/Урихтау	27,3–82,5
		Kenkiyak, Zhanazhol Кенкияк, Жанажол	42,9
Mangystau-Ustyurt Мангыстау-Устыртская	Buzachin-North-Ustyurt Бузачинско-Северо-Устыртская	Komsomolskoe Комсомольское	5–196
	South-Mangystau-Ustyurt Южно-Мангыстау-Устыртская	Ozen/Озен	2,5–52,0
		Asar/Acap	29,2
		Bekturly/Bekturly	0,4–10,2
		Bekturly/Bekturly	5,8
Shu-Sarysu Шу-Сарсуйская	Kokpansor Кокпансорская	Ortalyk/Орталык	6,5–18,8
		West Opak Западный Опак	10,7
		Pridorozhnaaya Придорожное	4,4–5,6
		Pridorozhnaaya Придорожное	5,0
	Moyinkum Мойынкумская	Kulkuduk Колькудук	7,0–12,4
		Airakty/Airakty	9,5
		Amangeldy Амангельды	10,2
		Amangeldy Амангельды	30,0
	Tesbulak Тесбулакская	Tesbulak Тесбулакская	12–45
		Tesbulak Тесбулакская	28,5

* – the numerator – the interval of the lithium content, the denominator – the simple average.

* – в числителе – интервал содержаний лития, в знаменателе – среднеарифметическое значение.

Lithium-containing industrial waters were recorded during exploratory drilling for oil and gas (Fig. 1, Table), with maximum concentrations observed within the Caspian, Mangystau-Ustyurt and Shu-Sarysu oil and gas provinces [39–43].

It is noteworthy that in the Orenburg oil-bearing region adjacent to Kazakhstan North Caspian region (where lithium concentrations of 2–82 mg/l are recorded), lithium concentrations in formation waters reach in the nearest to Kazakhstan areas: Chinarevskaya – 172 mg, Tashilinskaya – 99 mg/l, Mustavskaya – 660 mg/l and Irtek – 744 mg/l [44], and in the pro-

duced water treating facility – up to 500 mg/l [45]. This may indicate the lack of representativeness of testing near the oil waters of Kazakhstan oil and gas fields for the detection of an industrially significant hydromineral lithium component.

Because of the relatively low lithium concentrations in near-oil waters, occasionally exceeding 100 mg/l, industrial waters of oil and gas fields were not evaluated for their industrial value.

Manifestations of *potentially lithium-bearing hydromineral surface waters* are a high brine concentration objects: the Aral Sea brine; the brine of salt marshes and drying lakes of the Caspian lowland, the Chu River basin and other arid regions of the Republic of Kazakhstan. There has been no dedicated study to assess the lithium content of surface waters of closed lakes in the territory of the Republic of Kazakhstan. There is scant information based on the results of studies of the Aral Sea brine on the presence of lithium in the closed lakes (up to 65 mg/l) [46] and surface waters of Inder lakes (8.4 mg/l) [47], Arys (up to 6.8 mg/l), Kakshetau [48]. For most lakes of the Republic of Kazakhstan, there is no information on lithium concentration in surface waters.

In the 1970–1990s, mass testing of lithium mineralization in the waters of drainless lakes and brine of salt marshes was carried out in neighboring countries. As a result, lithium-rich lakes were discovered in China, where its industrial extraction was later organized: Taijinyer (203 mg/l Li₂O) and Daitan (161 mg/l Li₂O) in the Caidam intermountain depression, Tsabue (896–1527 mg/l Li₂O) and Dansunzo (430 mg/l Li₂O) on The Tibetan Plateau [49]. Mineralized lakes in Western Mongolia Davsan-Nur (16.5–51.9 mg/l Li₂O) and Takhim-Nur (97.9 mg/l Li₂O) have been identified [50], and industrial lithium extraction has begun on the latter. In Russia, there was a small amount of work to assess the lithiosity of lakes, but due to natural-climatic conditions it was concluded that their detection was hopeless [21].

Processing of lithium raw materials

Earlier, during the development of rare metal raw material deposits in the Irtysh rare metal province, lithium raw materials were not the subject of research for its extraction, despite the high manufacturability of the existing Ulba Metallurgical Plant (Ust-Kamenogorsk, East Kazakhstan region) processing radioactive and rare metal ores with the extraction of commercial products of uranium, thorium, tantalum, niobium and beryllium. In the context of a sharp increase in the price of lithium products after 2015 the question arose about the organization of lithium product production in the Republic of Kazakhstan [28] and in addition to the need for determination of state of the national mineral resource base of lithium, the technical possibilities and difficulties of processing lithium raw materials into marketable products are being considered.

A serious problem is the low efficiency of existing technologies for processing the initial lithium mineral raw materials.

Processing of ore mineral lithium raw materials. Thermal decrepitation enrichment technology is mainly used for the enrichment of spodumene ores, the disadvantage of which is significant technological losses, and it is practically not suitable for lithium-poor ores [51]. It is for poor lithium ores that it is possible to use the lime method of processing unenriched spodumene ores or spodumene-containing tailings of the enrichment of rare metal raw materials to obtain lithium carbonate and cement [52, 53]. Ores of rare metal deposits of the Kolba-Narym belt are complex and, in this case, the most effective methods for obtaining selective concentrates of tantalite, beryl, cassiterite and spodumene can be X-ray radiometric [54], gravity and flotation [55] enrichment methods. Optimized sulfate processing technology is possible for selectively enriched spodumene concentrate [28].

Processing of hydromineral lithium raw materials. Regarding the lithium extraction from hydromineral raw materials, it is on the one hand an easy process (low-energy hydrometallurgy technologies) and on the other hand a complex one (the presence of harmful impurities in the solution that interfere with the extraction of lithium compounds). Currently, in the processing of hydromineral lithium raw materials, solar halurgic technology is used, including natural evaporation of brine and precipitation of lithium-enriched sediment, which is difficult to apply in the relatively cold climate of Kazakhstan [43, 55, 56]. Lithium extraction schemes using extraction, sorption and electrolysis from underground and surface waters with a Li_2O concentration of more than 10 mg/dm^3 are also proposed [57–59]. Cation exchange resins are offered as lithium sorbents, both in protonated and sodium forms [59], aluminum hydroxide and hydrated manganese oxide [60–62], as well as strong acid cationites [63]. At the same time, the problem of exposure to high concentrations of magnesium salts that prevent lithium extraction is also solved. Sorption technologies for extracting lithium from natural solutions have been developed for a long time at the Institute of Solid-State Chemistry and Mechanochemistry of the SB Academy of Sciences of the USSR, but they have found real application not in the CIS, but in the processing of lithium-bearing brines of Lake Davsan-Nur in Mongolia (Chinese company Lan-Ke-Lithium Co., Ltd) [64].

Results and discussion

Against the background of a sharp increase in world prices for lithium products after 2015, the government authorities of the Republic of Kazakhstan set tasks to assess the capabilities of the country's mineral resource complex for the availability and value of mineral re-

sources of lithium raw materials, as well as the possibility of organizing a full cycle of its extraction and processing with the release of commercial lithium products directly in the Republic of Kazakhstan [28, 65].

Full-scale specialized studies on the assessment of lithium resources have not been conducted in the Republic of Kazakhstan before. No work was also carried out to identify new lithium deposits or to determine the significant content of this element as a by-product in the products of processing of other types of mineral raw materials.

The Geological Committee of the Ministry of Industry and Infrastructure Development of the Republic of Kazakhstan plans to study the mineral resource base of rare metals, including lithium, in particular, thematic works on verification of mineral reserves on the balance sheet, assessment of mineral resources of promising territories, financing of prospecting and exploration of the most promising subsurface areas. Nevertheless, the volume and scope of work are still clearly insufficient to quickly solve the creation of a full-cycle industry for the extraction and processing of lithium raw materials.

It is necessary to carry out revision thematic work on known rare metal ore deposits and manifestations (Akhmetkino, Yubileynoe, Ognevskoe, Bakennoe, Karasu, Tochka, Verkhne Espe, Iysor, Biesimas, etc.) [26, 31, 66, 67], as well as prospecting work near them, including those overlain by loose deposits using geochemical and geophysical methods [26, 29, 66, 67]. The subject of the search should be not only spodumene pegmatites (manifestations of Zhatysara, Red Cordon, Urunkhai, Karmen-Kuus, etc.) and zinvaldite-containing albitized granites (Novo-Akhmirovskoe, Apogranite, Muncha, etc.) within the Kolba-Narym rare metal belt, but also the peripheral flanks of the Irtys rare metal province [38], as well as potentially lithium-bearing muscovite-albite and amazonite-albite granites of the Kokchetav massif [36] and the area around other manifestations of associated lithium mineralization in Aktobe, Kostanay, Karaganda, Zhambyl and Almaty regions.

So far, according to available information, lithium raw materials in rare metal deposits are only a passing component in the composition of complex ores of tantalum, niobium, rare earths, previously of no interest due to small concentrations and low value. Nevertheless, due to changes in the marketable value of lithium products on the world market, it is possible to involve lithium-poor ore formations in operation precisely as an associated mineral, thereby increasing the profitability of processing complex rare metal ores.

Residual reserves of lithium raw materials of rare metal deposits of the Kolba-Narym ore belt in the amount of 36.3 thousand tons of Li_2O are reliably

known, including 23 thousand tons of Li_2O at the previously undeveloped Akhmetkino deposit. The resources of the spodumene in the technogenic deposits of tailings dumps and dumps of the Belogorsky GOK (32 thousand tons of Li_2O) are also considered, and the forecast resources of the Novo-Akhmirovskoe deposit of zinnvaldite-bearing granites (32–110 thousand tons of Li_2O) are estimated.

Currently known objects of lithium-bearing complex rare metal deposits of the Republic of Kazakhstan can be considered as objects of extraction, primarily tantalum, niobium and beryllium with associated extraction of spodumene concentrate. These are the Bakennoe, Ognevskoe, Akhmetkino and Yubileynoe fields, which need to be explored on the flanks and depth. At the Bakennoe field, work is already planned by GRK Ognevsky GOK LLP to resume production of tantalum and beryl with the associated extraction of up to 2.5 thousand tons/year of spodumene concentrate [68, 69]. Processing of the obtained ore concentrates is planned at the existing Ulba Metallurgical plant of Kazatomprom (Ust-Kamenogorsk, East Kazakhstan region).

With the resumption of work at the facilities of the Belogorsky GOK, it is possible to organize the processing of technogenic deposits of tailings dumps and refuse heaps in order to extract tantalite, beryl and spodumene concentrates, with their subsequent processing at the Ulba Ministry of Health of Kazatomprom.

To assess the development possibilities of the Novo-Akhmirovskoe deposit of zinnvaldite-bearing granites, it is required to conduct geological exploration with reserves calculation, as well as technological research on the enrichment of zinnvaldite ores and zinnvaldite processing into commercial lithium products.

With regard to hydromineral resources of the Republic of Kazakhstan, the situation is more complicated, there is clearly insufficient information on the completeness and reliability of testing of near-oil waters and brine of drainless lakes.

The highest concentrations of lithium were recorded in the near-oil waters of the Karachaganak oil and gas fields (up to 196 mg/l Li_2O) in the East Caspian oil and gas region, Kolkuduk (up to 130 mg/l Li_2O) in the Moyinkum region, Teplovskoe (up to 82.5 mg/l) in the North Caspian region, Urikhtau (up to 52 mg/l) in the East Embenskaya region, and the Western Opak (up to 45 mg/l) in the Kokpansorskaya region, however, their testing data are isolated and require verification. The assessment of lithium resources of near-oil waters based on a limited array of sampling data may lead to a formal conclusion that it is hopeless to detect large and rich hydromineral lithium-bearing groundwater sources, at a time when they exist in adjacent oil and gas regions of Russia [44, 45].

Systematic testing of underground waters of oil and gas fields for lithium should be resumed. At the same time, during the audit of near-oil waters of oil and gas fields at operating enterprises, it is necessary first of all to assess the concentration of lithium in the raw water of oil dewatering devices, in which lithium products accumulate 2–5 times higher compared to groundwater. For example, at the Orenburg NGCM, the concentration of lithium reaches 500 mg/l Li_2O , with its contents in near-oil waters 50–100 mg/l [45].

With regard to the lithium content of the closed lakes of the Republic of Kazakhstan, it should be noted that there is almost complete absence of reliable data on testing their waters. Lithium is concentrated in the bottom brine and sorbed in the bottom silt, and when testing the surface waters of lakes, a distorted (underestimated) assessment of their lithium content may be formed. Considering the fact of the discovery of lithium-bearing hydromineral lake deposits in adjacent areas of China and Mongolia, it is necessary to take very seriously the program for studying the lithium-bearing capacity of drainless lakes of the Republic of Kazakhstan. The assessment of the projected lithium resources in the drainless lakes of the Republic of Kazakhstan is still premature due to the lack of available information.

The Geological Committee of the Ministry of Industry and Infrastructure Development of the Republic of Kazakhstan is planning thematic work on assessing the lithicity of drainless lakes as objects with a high concentration of brines, namely: saline clay rocks of Takyr, brine of the Aral Sea, brine of salt marshes and dried or drying lakes of the Caspian lowland, the territory of the Chu River basin and other areas of the Republic of Kazakhstan with characteristic natural and geological conditions of possible formation of hydromineral lithium deposits.

Separately, it should be noted that in the quarry waters of the Zavitinsky rare metal deposit (Russian Federation), the lithium concentration is 2607–3877 mg/l Li_2O [70] and similar lithium enrichment conditions may occur in mine and quarry waters at the closed Belogorsky GOK in the East Kazakhstan region. This is another possible area for the development of lithium-bearing groundwater in the Republic of Kazakhstan.

New sorption technologies for lithium extraction from natural solutions allow the development of lithium-bearing brines with relatively low lithium concentrations (Davsan-Nur Lake in Mongolia with a concentration of 16.5–51.9 mg/l Li_2O , operated by the Chinese company Lan-Ke-Lithium Co., Ltd [65]) and it is possible to implement it at lithium-bearing hydromineral facilities of the Republic of Kazakhstan.

Conclusion

The leadership of the Republic of Kazakhstan, after a sharp increase in world prices for lithium products,

has set the task of assessing the national mineral resource base of lithium raw materials in order to organize a full cycle of its extraction and processing with the release of commercial lithium products directly in Kazakhstan.

There are ore deposits of scapolite pegmatites and lithium-bearing greisen-hydrothermal formations on alkaline granites within the Republic of Kazakhstan. The residual reserves of lithium raw materials of previously developed rare metal deposits in the amount of 36.3 thousand tons of Li_2O are reliably known, the resources of spodumene in technogenic deposits of tailings (32 thousand tons of Li_2O) are also taken into account, and the authors' estimates of the forecast resources of the Novo-Akhmirovskoe deposit of zinc-bearing granites (32–110 thousand tons of Li_2O) are also given.

The well-known complex rare metal deposits of the Republic of Kazakhstan (Bakennoe, Akhmetkino, Ognevskoe and Yubileynoe) can be considered as objects of extraction, primarily as deposits of tantalum, niobium and beryllium with associated extraction of spodumene concentrate. GRK Ognevsky GOK is already planning to resume production of tantalum and beryl (with the associated extraction of spodumene concentrate – up to 2.5 thousand tons/year) at the Bakennoe deposit and processing of the ore concentrates obtained at the existing Ulba metallurgical plant of Kazatomprom.

With regard to the production of prospecting works for lithium, thematic and revision work is needed to search for spodumene pegmatites and lithium-bearing albitized granites within the Kolba-Naryn rare metal belt and on the periphery of the Irtys rare metal province, as well as lithium-fluoride muscovite-albite and amazonite-albite granites of the Kokchetav massif and other lithium manifestations in Aktobe, Kostanay, Karaganda, Zhambyl and Almaty regions.

With regard to lithium-bearing hydromineral resources of the Republic of Kazakhstan, the situation is more complicated, due to the limited data on the completeness of testing of near-oil waters and the reliability of data on surface waters of drainless lakes.

The highest concentrations of lithium were recorded in the near-oil waters of the Karachaganak oil and gas fields (up to 196 mg/l Li_2O), Kolkuduk (up to 130 mg/l Li_2O), Teplovskoe (up to 82.5 mg/l), Urikhtau (up to 52 mg/l) and Western Opak (up to 45 mg/l), on the first two from them, it is possible to organize fisheries with an annual extraction of up to 1 thousand tons of lithium carbonate. It is also necessary to resume systematic testing of underground waters of oil and gas fields for lithium, including with the testing of sub-standard waters, in order to detect the most lithium-rich underground industrial waters.

With regard to the lithium content of the drainless lakes of the Republic of Kazakhstan, it should be noted that there is almost complete absence of reliable data on testing their surface waters. Considering the fact of the discovery of industrially significant lithium-bearing hydromineral lake deposits in adjacent areas of China and Mongolia, thematic work should be intensified to assess the lithium-bearing capacity of drainless lakes throughout the territory of the Republic of Kazakhstan. When studying them, to test not only surface waters, but bottom brine and silt of lakes, saline clay rocks of salt marshes and takyr. The assessment of the projected lithium resources in the drainless lakes of the Republic of Kazakhstan is still premature due to the lack of available information.

The experience of developing lithium-bearing brines of Davsan-Nur Lake in Mongolia by the Chinese company Lan-Ke-Lithium Co., Ltd with relatively low lithium concentrations (up to 51.9 mg/l Li_2O) shows the possibility of organizing extractive fisheries at lithium-bearing hydromineral facilities of the Republic of Kazakhstan.

REFERENCES

1. Nicholson P. Past and future development of the market for lithium in the World aluminium industry. *Energy*, 1978, vol. 3, no. 3, pp. 243–246. DOI: 10.1016/0360-5442(78)90019-1.
2. Alam M.P., Sinha A.N. Fabrication of third generation Al–Li alloy by friction stir welding: a review. *Sadhana*, 2019, vol. 44, no. 6, pp. 1–13. DOI: 10.1007/s12046-019-1139-4.
3. Ablakatov I.K., Bayserikov B.M., Ismailov M.B., Nurgozhin M.R. Aluminum-lithium alloys: types, properties, application, and production technologies. Overview. *Complex Use of Mineral Resources*, 2022, no. 4 (323), pp. 5–14. DOI: 10.31643/2022/6445.34.
4. Ktalkherman M.G., Emelkin V.A., Pozdnyakov B.A. Production of lithium oxide by decomposition lithium carbonate in the flow of a heat carrier. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2009, vol. 43, no. 1, pp. 88–93. DOI: 10.1134/S0040579509010114.
5. Rapisarda D., Fernandez-Berceruelo I., Garcia A., Garcia J.M., Garcinuo B., Gonzalez M., Moreno C., Palermo I., Urgorri F.R., Ibarra A. The European dual coolant lithium lead breeding blanket for demo: status and perspectives. *Nuclear Fusion*, 2021, vol. 61, no. 11, art. no. 115001. DOI: 10.1088/1741-4326/ac26a1.
6. Smolentsev S., Morley N.B., Abdou M.A., Malang S. Dual-coolant lead-lithium (DCLL) blanket status and r&d needs. *Fusion Engineering and Design*, 2015, vol. 100, pp. 44–54. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2014.12.031.
7. Sheets J. New lithium market. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2000, vol. 21, no. 5, pp. 97–99.
8. Jakovac M., Žic M., Pavić L., Klaser T. Electrical properties of two types of lithium-based glass ceramics. *Acta Stomatologica Croatica*, 2022, vol. 56, no. 3, pp. 281–287. DOI: 10.15644/asc56/3/6.

9. Zhou H., Gao J., Zhang H., Zhu J., Qian L., Yu B. Mechanochemical removal of lithium aluminosilicate glass-ceramics. *Tribology International*, 2023, vol. 186, art. no. 108629. DOI: 10.1016/j.triboint.2023.108629.
10. Lyubinin I.A. State and prospects of plastic lubricant production in Russia and the CIS countries. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2012, vol. 48, no. 1, pp. 1–7. DOI: 10.1007/s10553-012-0327-2.
11. Sadeghalvaad M., Dabiri E., Afsharimoghadam P. Lithium lubricating greases containing carbon base nano-additives: preparation and comprehensive properties evaluation. *SN Applied Sciences*, 2019, vol. 1, no. 3, art. no. 264. DOI: 10.1007/s42452-019-0289-7.
12. Taylor D.R., Young R.I. *Lithium use in batteries: demand and supply considerations*. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2013. 80 p.
13. Bailey M.P. Lithium battery demand drives process evolution. *Chemical Engineering* (United States), 2018, vol. 125, no. 4, pp. 14–19.
14. Kurmanbayeva I., Nurpeissova A., Bakenov Z., Mentbayeva A. Advanced battery materials research at Nazarbayev university: review. *Eurasian Chemical-Technological Journal*, 2021, vol. 23, no. 3, pp. 199–212. DOI: 10.18321/ectj1103.
15. Gerybadze A., Mengis H. Catch-up and reverse catch-up processes in the market for lithium-ion batteries. *Economic Complexity and Evolution*, 2021, pp. 183–207. DOI 10.1007/978-3-030-84931-3_8.
16. Zhou P., Tang J.-R., Zhang T. Supply and demand prospect of global lithium resources and some suggestions. *Geological Bulletin of China*, 2014, vol. 33, no. 10, pp. 1532–1538.
17. Martin G., Rentsch L., Höck M., Bertau M. Lithium market research – global supply, future demand and price development. *Energy Storage Materials*, 2017, vol. 6, pp. 171–179. DOI: 10.1016/j.ensm.2016.11.004.
18. Zhang B., Yan N., Li W. Power market bidding strategy for lithium battery energy storage based on energy distribution. *Dianli Jianshe/Electric Power Construction*, 2018, vol. 39, no. 5, pp. 138–142. DOI: 10.3969/j.issn.1000-7229.2018.05.017.
19. Zhang Y., Dong Z., Liu S., Jiang P., Zhang C., Ding C. Forecast of international trade of lithium carbonate products in importing countries and small-scale exporting countries. *Sustainability* (Switzerland), 2021, vol. 13, no. 3, art. no. 1251. DOI 10.3390/su13031251.
20. Liu H., Li H., Qi Y., An P., Shi J., Liu Y. Identification of high-risk agents and relationships in nickel, cobalt, and lithium trade based on resource-dependent networks. *Resources Policy*, 2021, vol. 74, art. no. 102370. DOI 10.1016/j.resourpol.2021.102370.
21. Tolkushkina E.A., Torikova M.V., Komin M.F. Lithium mineral resources: development and use problems. *Mineral resources of Russia. Economics and Management*, 2012, no. 2, pp. 2–9. (In Russ.).
22. Leontiev L.N. *Formation of Late Hercynian rare-metal-bearing granites and rare-metal belts of the Irtysh region*. Moscow, Nedra Publ., 1969. 164 p. (In Russ.).
23. Martin G., Rentsch L., Höck M., Bertau M. Lithium market research – global supply, future demand and price development. *Energy Storage Materials*, 2017, vol. 6, pp. 171–179. DOI: 10.1016/j.ensm.2016.11.004.
24. Bajolle H., Lagadic M., Louvet N. The future of lithium-ion batteries: Exploring expert conceptions, market trends, and price scenarios. *Energy Research & Social Science*, 2022, vol. 93, no article 102850. DOI: 93:102850. DOI: 10.1016/j.erss.2022.102850.
25. Dyachkov B.A., Mataybaeva I.E., Frolova O.V., Gavrilenko O.D. Types of rare metal deposits in East Kazakhstan and their appraisal. *Gornyi Zhurnal*, 2017, no. 8, pp. 45–50. (In Russ.).
26. Dyachkov B., Mizernaya M., Zimanovskaya N., Agaliyeva B., Yerkimbek Y. The methodology of forecasting and evaluation of lithium-bearing pegmatites of the Kalba-Narym Zone (East Kazakhstan). *Bulletin D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University*, 2021, no. 3 (84), pp. 108–112. (In Russ.). DOI: 10.52209/1609-1825_2021_3_108.
27. Zimanovskaya N.A., Mataybaeva I.E., Orazbekova G.B., Kapzhaparova Zh.Z. Particular qualities of the mineral composition of an unconventional type of rare metal mineralization in East Kazakhstan. *Bulletin D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University*, 2022, no. 2 (87), pp. 108–115. (In Russ.). DOI 10.52209/1609-1825_2022_2_108.
28. Bishimbayeva G.K., Zhumabayeva D.S., Zhanabaeva A.K., Nalibayeva A.M., Abdikalykov Y.N., Bakenov Z.B. Prospects for creating a full cycle of lithium production in Kazakhstan – from ore processing to lithium batteries. *News of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Chemistry and Technology*, 2020, no. 5 (443), pp. 38–45. DOI: 10.32014/2020.2518-1491.78.
29. Gavrilenko O.D., Zimanovskaya N.A. Geochemical features of lithium in Narym. *Bulletin D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University*, 2015, no. 4, pp. 3–9. (In Russ.).
30. Zimanovskaya N.A., Oitseva T.A., Khromykh S.V., Travin A.V., Bissatova A.Y., Annikova I.Yu., Aitbayeva S.S. Geology, mineralogy, and age of li-bearing pegmatites: case study of Tochka deposit (East Kazakhstan) *Minerals*, 2022, vol. 12, no. 12, art. no. 1478. DOI: 10.3390/min12121478.
31. Mataybaeva I.E. *Regularities of formation, conditions of placement and forecast-search criteria for assessing the prospects of deposits of rare metals and rare earths of East Kazakhstan*. PhD. Diss. Ust-Kamenogorsk, 2017. 147 p. (In Russ.). Available at: <https://www.geokniga.org/books/21728> (accessed 2 April 2024).
32. Annikova I.Y., Vladimirov A.G., Smirnov S.Z., Gavryushkina O.A. Geology and mineralogy of the Alakha spodumene granite porphyry deposit, Gorny Altai, Russia. *Geology of Ore Deposits*, 2016, vol. 58, no. 5, pp. 404–426. DOI: 10.7868/S0016777016050026.
33. Annikova I.Yu., Vladimirov A.G., Smirnov S.Z., Oitseva T.A., Mikheev E.I., Jes E.N., Travin A.V., Dyachkov B.A., Maslov V.I., Gertner I.F. Geology and mineralogy of the Novo-Akhmirovskoe deposit of lithium topaz-zinnwaldite granites (East Kazakhstan). *Litosfera*, 2019, vol. 19, no 2, pp. 304–326. (In Russ.). DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-2-304-326.
34. Stepanenko N.I., Pankratova N.L., Dyusembaeva K.Sh., Maylyanova E.N. The geological structure and prospects of ore-bearing Upper Irgiz ore field (West Kazakhstan). *News of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical Sciences*, 2016, no. 1 (415), pp. 34–41. (In Russ.).
35. Zabolina M.V. Ore formation conditions at the Drozhilovsky rare metal deposit, Kazakhstan. *Metallogeny of Ancient and Modern Oceans*, 2020, no. 1, pp. 65–69. (In Russ.).

36. Letnikov F.A. Topaz granites in Northern Kazakhstan. *Petrology*, 2008, vol. 16, no. 4, pp. 319–334.
37. Kopobaeva A.N. *Investigation of patterns of distribution of rare elements (Be, W, Mo) in rocks of Central Kazakhstan*. Diss. PhD. Karaganda. 2020, 168 p. (In Russ.). Available at: https://www.kstu.kz/wp-content/uploads/2020/06/dnoertatsiya_Kopobaeva-A.N.18.06zach.pdf (accessed 2 April 2024).
38. Kembraev M.K. *Forms of finding rare earths in the weathering crusts of deposits in Northern Kazakhstan and their 3D models*. Diss. PhD. Almaty, 2017. 111 p. (In Russ.). Available at: <https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-formy-nahozhdeniya-redkih-zemel.pdf> (accessed 2 April 2024).
39. Absametov M.K., Murtazin E.Zh., Kan S.M., Isabekov R.B., Shagarova L.V. *Industrial waters and assessment of pollution of the oil and gas environment of the regions of Kazakhstan*. Almaty, Satbayev University Publ., 2017. 128 p. (In Russ.).
40. Saduakasova A.T., Samoylov V.I. Hydromineral lithium-containing raw materials. *Bulletin D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University*, 2015, no 3, pp. 21–32. (In Russ.).
41. Abdalakhataeva N.Sh., Tokmoldaev A.B. Prospects for the development of hydrogeothermal and hydrogeomineral resources in Kazakhstan. *Mechanics and Technologies*, 2022, vol. 1 (75), pp. 45–54. (In Kazakh). DOI: 10.55956/NSUF1895.
42. Itemen N.M., Murtazin Ye.Zh. Assessment of lithium distribution in associated reservoir brines of oil and gas fields of Western Kazakhstan. *Mining Journal of Kazakhstan*, 2023, no. 1, pp. 8–16. (In Russ.). DOI: 10.48498/minmag.2023.213.1.008.
43. Dryuchkova O.A., Saduakasova A.T., Samoylov V.I., Zhakupova G.B., Kulenova N.A., Kokaeva G.A., Adylkanova M.A., Abdulina S.A. The current state of the technology of halurgic processing of lithium-bearing hydromineral raw materials and ways of its further development. *Bulletin D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University*, 2016, no. 4, pp. 10–16. (In Russ.).
44. Klyucharev D.S., Mikheeva E.D. On the grade of lithium and by-products in lithium-bearing industrial groundwaters of potentially perspective territories of Russia. *Prospect and protection of mineral resources*, 2020, no. 4, pp. 53–60. (In Russ.).
45. Bandaletova A.A., Gavrilov A.Yu., Galin E.V. Lithium extraction from associated waters on the example of Orenburg OGCF. *PROneft. Professionally about Oil*, 2021, vol. 6, no. 1, pp. 29–32. (In Russ.). DOI: 10.51890/2587-7399-2021-6-1-29-32.
46. Kazbekova S. Prospects of lithium production from natural brines in Kazakhstan. *Eco Sapience. Ecological Consciousness of the 21st Century Human in Science, Education & Society*. Moscow, RUDN University Publ., 2019. Vol. 1, pp. 111–114.
47. Kenzhegaliev A., Diarov M., Kulbatyrov D.K., Zakonov A.N., Zhayliev A.O. Chemical composition of water of springs of India salt lake. *The Eurasian Scientific Journal*, 2018, no. 1, pp. 1–6. (In Russ.).
48. Amralinova B.B., Akyibaeva A.T., Agalieva B.B., Frolova O.V., Mataybaeva I.E. Geochemistry of surface waters of lakes of the Burabay massif. *Bulletin D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University*, 2020, no. 4, pp. 14–17. (In Russ.). DOI: 10.51885/15614212_2020_4_14.
49. Volkova N.I., Vladimirov A.G., Isupov V.P., Moroz E.N. Lithium salt lakes of South America and Central Asia. *Chemistry for Sustainable Development*, 2012, vol. 20, no. 1, pp. 21–26. (In Russ.).
50. Shvartsev S.L., Kolpakova M.N., Isupov V.P., Vladimirov A.G., Ariunbileg S. Geochemistry and chemical evolution of saline lakes of Western Mongolia. *Geochemistry International*, 2014, vol. 52, no. 5, pp. 388–403. DOI: 10.1134/S0016702914030070.
51. Dessemond C., Lajoie-Leroux F., Soucy G., Laroche N., Magnan J.-F. Spodumene: the lithium market, resources and processes. *Minerals*, 2019, vol. 9, no. 6, no article 334. DOI: 10.3390/min9060334.
52. Kotsupalo N.P., Isupov V.P., Ryabtsev A.D. Prospects for the use of lithium-bearing mining mineral raw materials. *Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2008, vol. 9, no. 10, pp. 519–525. (In Russ.).
53. Kotsupalo N.P., Ryabtsev A.D., Yagolnitsa M.A., Lyakhov N.Z. Cost-effective processing of lithium-bearing poor ores to produce lithium and cement compounds. *Chemistry for Sustainable Development*, 2009, vol. 17, no. 2, pp. 151–159. (In Russ.).
54. Balakina I.G., Lavrentyev A.V., Sarychev G.A., Tananaev I.G. The Zavitsinskoye deposit lithium-beryllium cut-off grade ore radiometric beneficiation study. *Obogashchenie Rud*, 2015, no. 6 (360), pp. 28–34. (In Russ.). DOI: 10.17580/or.2015.06.06.
55. Samoylov V.I. Lithium-containing ores as complex raw materials containing lithium, beryllium, other rare and non-ferrous metals. *Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)*, 2006, no. 6, pp. 63–69. (In Russ.).
56. Samoylov V.I. Natural mineralized waters as an important industrial source of lithium and methods of their halurgic processing. *Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)*, 2006, no. 6, pp. 70–76. (In Russ.).
57. Abisheva Z.S., Karshigina Z.B., Bochevskaya E.G., Kan S.M. On the question of the presence of lithium in natural hydromineral raw materials and methods of its extraction. *Natural and technical sciences*, 2019, no. 6 (132), pp. 229–233. (In Russ.).
58. Kan S.M., Berstenev S.V. To the technology extraction of lithium from the formation waters of oil and gas fields of Southern Mangyshlak. *News of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical Sciences*, 2017, no. 5 (425), pp. 149–155. (In Russ.).
59. Karshigina Z.B., Bochevskaya Ye.G., Abisheva Z.S., Akcil A., Kan S.M., Absametov M.K., Berstenyov S.V. Sorption methods of processing of hydromineral lithium raw material of Kazakhstan. *News of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical Sciences*, 2019, vol. 4, no. 436, pp. 172–180. DOI: 10.32014/2019.2518-170X.112.
60. Ramazanov A.Sh., Ataev D.R., Kasparova M.A. Obtaining high quality lithium carbonate from lithium-containing natural brines. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2021, vol. 64, no. 4, pp. 52–58. (In Russ.). DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6238. (In Russ.).
61. Karshigina Z.B., Abisheva Z.S., Bochevskaya E.G., Kan S.M., Beysenbieva U.Zh. Approbation of extraction methods for lithium extraction from natural brines of Kazakhstan. *Vestnik Satbayev University*, 2018, no. 5 (129), pp. 374–383. (In Russ.).
62. Karshigina Z.B., Abisheva Z.S., Bochevskaya Y.G. Processing of Hydro-mineral Lithium Raw Material of Kazakhstan Using Inorganic Sorbents. *Diffusion and Defect Data Pt. B: Solid State Phenomena*, 2021, vol. 316, pp. 643–648. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.316.643.
63. Belova T.P., Ratchina T.I. Research of lithium sorption by KU-2-8 cation exchanger from model solutions simulating geothermal fluids in the dynamic mode. *Journal of Mining Institute*, 2020, vol. 242, pp. 197–201. (In Russ.). DOI: 10.31897/PMI.2020.2.197.
64. Kotsupalo N.P. *The history of the technology of sorption extraction of lithium from natural brines: from science to production*. Novosibirsk, Geo Publ., 2020. 107 p. (In Russ.). DOI: 10.21782/B978-5-6043021-7-0.

65. Dolzhenko N.A., Stepanenko N.I., Maylyanova E.N. Prospects for the creation of a lithium mineral resource base in Kazakhstan for the development of the production of batteries for electric aircraft. *Bulletin of Civil Aviation Academy*, 2019, no. 1 (12), pp. 29–32. (In Russ.).
66. Uzhkenov B.S., Letnikov F.A., Los V.L. Estimation of the earth bowels in the border regions of Kazakhstan and Russia. *Gornyy Zhurnal*, 2009, no. 3, pp. 15–17. (In Russ.).
67. Dyachkov B.A., Oytseva T.A., Mataybaeva I.E., Kuzmina O.N., Aytbaeva S.S. Geological-structural and petrogeochemical criteria for forecasting and assessing prospects for rare metal mineralization in East Kazakhstan. *Vestnik Satbayev University*, 2017, no. 5, pp. 36–45. (In Russ.).
68. *E-Geoprom. Digital Geological portal of Kazakhstan: Bakennoe deposit: prospects for the extraction of rare metals in Kazakhstan*. (In Russ.). Available at: <https://dprom.kz/dobycha/bakennoye-dobicha-ryedkeeh-myetallov-v-rk/> (accessed 2 April 2024).
69. *Media Holding "Atomeken Busnes": deposit of rare metals is planned to be finalized in East Kazakhstan*. (In Russ.). Available at: <https://inbusiness.kz/ru/news/mestorozhdenie-redkih-metallov-planiruyut-dorabotat-v-vostochnom-kazakhstane> (accessed 2 April 2024).
70. Abramova V.A. Geochemistry of quarry water of rare metals at Zavitsinsk deposit (Transbaikalian region) // *Graduate student. Appendix to the journal Bulletin of the Trans-Baikal State University*, 2018, vol. 12, no. 2, pp. 3–7. (In Russ.). DOI: 10.21209/20749155201812237.

Information about the authors

Malis K. Absametov, Dr. Sc., Director of the Institute of Hydrogeology and Geoecology, Satbayev University, 22a, Satpayev street, Almaty, 050013, Republic of Kazakhstan. igg_gis-dzz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2520-6294>.

Grigory Yu. Boyarko, Dr. Sc., Cand. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. gub@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0715-7807>.

Ekaterina M. Dutova, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. dutova@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1648-6685>.

Liudmila M. Bolsunovskaya, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation, bolsunovskl@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1499-8970>.

Nurbol M. Itemen, Postgraduate Student, Satbayev University, 22a, Satpayev street, Almaty, 050013, Republic of Kazakhstan. nurbol_itemen@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2551-9020>.

Daniyar B. Chensizbayev, Postgraduate Student, Satbayev University, 22a, Satpayev street, Almaty, 050013, Republic of Kazakhstan. chensizbayev84@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7673-4228>.

Received: 29.04.2024

Revised: 20.05.2024

Accepted: 31.05.2024

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nicholson P. Past and future development of the market for lithium in the World aluminium industry // *Energy*. – 1978. – Vol. 3. – № 3. – P. 243–246. DOI: 10.1016/0360-5442(78)90019-1.
2. Alam M.P., Sinha A.N. Fabrication of third generation Al–Li alloy by friction stir welding: a review // *Sadhana*. – 2019. – Vol. 44. – № 6. – P. 1–13. DOI: 10.1007/s12046-019-1139-4.
3. Aluminum-lithium alloys: types, properties, application, and production technologies. Overview / I.K. Ablakatov, B.M. Bayserikov, M.B. Ismailov, M.R. Nurgozhin // *Complex Use of Mineral Resources*. – 2022. – № 4 (323). – P. 5–14. DOI: 10.31643/2022/6445.34.
4. Ktalkherman M.G., Emelkin V.A., Pozdnyakov B.A. Production of lithium oxide by decomposition lithium carbonate in the flow of a heat carrier // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2009. – Vol. 43. – № 1. – P. 88–93. DOI: 10.1134/S0040579509010114.
5. The European dual coolant lithium lead breeding blanket for demo: status and perspectives / D. Rapisarda, I. Fernandez-Berceruelo, A. Garcia, J.M. Garcia, B. Garcinuo, M. Gonzalez, C. Moreno, I. Palermo, F.R. Urgorri, A. Ibarra // *Nuclear Fusion*. – 2021. – Vol. 61. – № 11. – Art. No. 115001. DOI: 10.1088/1741-4326/ac26a1.
6. Dual-coolant lead-lithium (DCLL) blanket status and r&d needs / S. Smolentsev, N.B. Morley, M.A. Abdou, S. Malang // *Fusion Engineering and Design*. – 2015. – Vol. 100. – P. 44–54. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2014.12.031.
7. Sheets J. New lithium market // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. – 2000. – Vol. 21. – № 5. – P. 97–99.
8. Electrical properties of two types of lithium-based glass ceramics / M. Jakovac, M. Žic, L. Pavić, T. Klaser // *Acta Stomatologica Croatica*. – 2022. – Vol. 56. – № 3. – P. 281–287. DOI: 10.15644/asc56/3/6.
9. Mechanochemical removal of lithium aluminosilicate glass-ceramics / H. Zhou, J. Gao, H. Zhang, J. Zhu, L. Qian, B. Yu // *Tribology International*. – 2023. – Vol. 186. – Art. No. 108629. DOI: 10.1016/j.triboint.2023.108629.
10. Lyubinin I.A. State and prospects of plastic lubricant production in Russia and the CIS countries // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2012. – Vol. 48. – № 1. – P. 1–7. DOI: 10.1007/s10553-012-0327-2.

11. Sadeghalvaad M., Dabiri E., Afsharimoghadam P. Lithium lubricating greases containing carbon base nano-additives: preparation and comprehensive properties evaluation // *SN Applied Sciences*. – 2019. – Vol. 1. – № 3. – Art. No. 264. DOI: 10.1007/s42452-019-0289-7.
12. Taylor D.R., Young R.I. Lithium use in batteries: demand and supply considerations. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013. – 80 p.
13. Bailey M.P. Lithium battery demand drives process evolution // *Chemical Engineering (United States)*. – 2018. – Vol. 125. – № 4. – P. 14–19.
14. Advanced battery materials research at Nazarbayev university: review / I. Kurmanbayeva, A. Nurpeissova, Z. Bakenov, A. Mentbayeva // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2021. – Vol. 23. – № 3. – P. 199–212. DOI: 10.18321/ectj1103.
15. Gerybadze A., Mengis H. Catch-up and reverse catch-up processes in the market for lithium-ion batteries // *Economic Complexity and Evolution*. – 2021. – P. 183–207. DOI: 10.1007/978-3-030-84931-3_8.
16. Zhou P., Tang J.-R., Zhang T. Supply and demand prospect of global lithium resources and some suggestions // *Geological Bulletin of China*. – 2014. – Vol. 33. – № 10. – P. 1532–1538.
17. Lithium market research – global supply, future demand and price development / G. Martin, L. Rentsch, M. Höck, M. Bertau // *Energy Storage Materials*. – 2017. – Vol. 6. – P. 171–179. DOI: 10.1016/j.ensm.2016.11.004.
18. Zhang B., Yan N., Li W. Power market bidding strategy for lithium battery energy storage based on energy distribution // *Dianli Jianshe/Electric Power Construction*. – 2018. – Vol. 39. – № 5. – P. 138–142. DOI: 10.3969/j.issn.1000-7229.2018.05.017.
19. Forecast of international trade of lithium carbonate products in importing countries and small-scale exporting countries / Y. Zhang, Z. Dong, S. Liu, P. Jiang, C. Zhang, C. Ding // *Sustainability (Switzerland)*. – 2021. – Vol. 13. – № 3. – Art. No. 1251. DOI 10.3390/su13031251.
20. Identification of high-risk agents and relationships in nickel, cobalt, and lithium trade based on resource-dependent networks / H. Liu, H. Li, Y. Qi, P. An, J. Shi, Y. Liu // *Resources Policy*. – 2021. – Vol. 74. – Art. No. 102370. DOI: 10.1016/j.resourpol.2021.102370.
21. Толкушкина Е.А., Торикина М.В., Комин М.Ф. Минерально-сырьевая база лития: проблемы развития и использования // *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*. – 2012. – № 2. – С. 2–9.
22. Леонтьев Л.Н. Формация позднегерцинских редкометаллоносных гранитов и редкометалльные пояса Прииртышья. – М.: Недра, 1969. – 164 с.
23. Lithium market research – global supply, future demand and price development / G. Martin, L. Rentsch, M. Höck, M. Bertau // *Energy Storage Materials*. – 2017. – Vol. 6. – P. 171–179. DOI: 10.1016/j.ensm.2016.11.004.
24. Bajolle H., Lagadic M., Louvet N. The future of lithium-ion batteries: Exploring expert conceptions, market trends, and price scenarios // *Energy Research & Social Science*. – 2022. – Vol. 93. – No article 102850. DOI: 93:102850. DOI: 10.1016/j.erss.2022.102850.
25. Типы редкометалльных месторождений Восточного Казахстана и их оценка / Б.А. Дьячков, И.Е. Матайбаева, О.В. Фролова, О.Д. Гавриленко // *Горный журнал*. – 2017. – № 8. – С. 45–50.
26. Закономерности формирования и оценка перспектив сподуменовых пегматитов Калба-Нарымской зоны (Восточный Казахстан) / Б.А. Дьячков, М.А. Мизерная, Н.А. Зимановская, Б.Б. Агалиева, Е.А. Еркинбек // *Труды Восточно-Казахстанского технического университета им. Д. Серикбаева*. – 2021. – № 3 (84). – С. 108–112. DOI: 10.52209/1609-1825_2021_3_108.
27. Особенности минерального состава нетрадиционного типа редкометалльного оруденения Восточного Казахстана / Н.А. Зимановская, И.Е. Матайбаева, Г.Б. Оразбекова, Ж.З. Капжапарова // *Труды университета Труды Восточно-Казахстанского технического университета им. Д. Серикбаева*. – 2022. – № 2 (87). – С. 108–115. DOI: 10.52209/1609-1825_2022_2_108.
28. Prospects for creating a full cycle of lithium production in Kazakhstan – from ore processing to lithium batteries / G.K. Bishimbayeva, D.S. Zhumabayeva, A.K. Zhanabaeva, A.M. Nalibayeva, Y.N. Abdikalykov, Z.B. Bakenov // *News of The Academy of Sciences of the Republic of Kazakshtan. Series. Chemistry and Technology*. – 2020. – Vol. 5 (443). – P. 38–45. DOI: 10.32014/2020.2518-1491.78.
29. Гавриленко О.Д., Зимановская Н.А. Геохимические особенности лития в Нарыме // *Вестник Восточно-Казахстанского технического университета им. Д. Серикбаева*. – 2015. – № 4. – С. 3–9.
30. Geology, mineralogy, and age of li-bearing pegmatites: case study of Tochka deposit (East Kazakhstan) / N.A. Zimanovskaya, T.A. Oitseva, S.V. Khromykh, A.V. Travin, A.Y. Bissatova, I.Yu. Annikova, S.S. Aitbayeva // *Minerals*. – 2022. – Vol. 12. – № 12. – Art. No. 1478. DOI: 10.3390/min12121478.
31. Матайбаева И.Е. Закономерности формирования, условия размещения и прогнозно-поисковые критерии оценки перспектив месторождений редких металлов и редких земель Восточного Казахстана: дис. PhD. – Усть-Каменогорск, 2017. – 147 с. URL: <https://www.geokniga.org/books/21728> (дата обращения 02.04.2024).
32. Геология и минералогия Алахинского месторождения сподуменовых гранит-порфиров (Горный Алтай, Россия) / И.Ю. Анникова, А.Г. Владимиров, С.З. Смирнов, О.А. Гаврюшкина // *Геология рудных месторождений*. – 2016. – Т. 58. – № 5. – С. 451–475. DOI: 10.7868/S0016777016050026.
33. Геология и минералогия Ново-Ахмировского месторождения литиевых топаз-циннвальдитовых гранитов (Восточный Казахстан) / И.Ю. Анникова, А.Г. Владимиров, С.З. Смирнов, Т.А. Ойцева, Е.И. Михеев, Е.Н. Джес, А.В. Травин, Б.А. Дьячков, В.И. Маслов, И.Ф. Гертнер // *Литосфера*. – 2019. – Т. 19. – № 2. – С. 304–326. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-2-304-326.
34. Особенности геологического строения и перспективы рудоносности Верхне-Иргизского рудного поля (Западный Казахстан) / Н.И. Степаненко, Н.Л. Панкратова, К.Ш. Дюсембаева, Е.Н. Майлянова // *Известия национальной академии наук Республики Казахстан. Серия геологии и технических наук*. – 2016. – № 1 (415). – С. 34–41.
35. Заботина М.В. Условия рудообразования на Дрожиловском редкометалльном месторождении, Казахстан // *Металлогения древних и современных океанов*. – 2020. – № 1. – С. 65–69.

36. Летников Ф.А. Топазовые граниты массива Тотогуз, Северный Казахстан // Петрология. – 2008. – Т. 16. – № 4. – С. 339–355.
37. Копобаева А.Н. Исследование закономерностей распределения редких элементов (Be, W, Mo) в горных породах Центрального Казахстана: дис. PhD. – Караганда, 2020. – 168 с. URL: https://www.kstu.kz/wp-content/uploads/2020/06/dnoertatsiya_Kopobaeva-A.N.18.06zach.pdf (дата обращения 02.04.2024).
38. Кембаев М.К. Формы нахождения редких земель в корях выветривания месторождений Северного Казахстана и их 3D модели: дис. PhD. – Алматы, 2017. – 111 с. URL: <https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-formy-nahozhdeniya-redkih-zemel.pdf> (дата обращения 02.05.2024).
39. Промышленные воды и оценка загрязнения нефтегазоносной среды регионов Казахстана / М.К. Абсаметов, Е.Ж. Муртазин, С.М. Кан, Р.Б. Исабеков, Л.В. Шагарова. – Алматы: Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, 2017. – 128 с.
40. Садуакасова А.Т., Самойлов В.И. Гидроминеральное литийсодержащее сырьё // Вестник Восточно-Казахстанского технического университета им. Д. Серикбаева. – 2015. – № 3. – С. 21–32.
41. Абдлахатова Н.Ш., Токмолдаев А.Б. Қазақстанның гидрогеотермалдық және гидрогеоминералдық ресурстарының даму болашағы [Мәтін] // Механика және технологиялар / Ғылыми журнал [Механика и технологии]. – 2022. – № 1 (75). – Б. 45–54. DOI: 10.55956/NSUF1895.
42. Итемен Н.М., Муртазин Е.Ж. Оценка распространения лития в попутных пластовых рассолах нефтяных и газовых месторождений Западного Казахстана // Горный журнал Казахстана. – 2023. – № 1. – С. 8–16. DOI: 10.48498/minmag.2023.213.1.008.
43. Современное состояние технологии галургической переработки литиеносного гидроминерального сырья и пути её дальнейшего развития / О.А. Дрючкова, А.Т. Садуакасова, В.И. Самойлов, Г.Б. Жакупова, Н.А. Куленова, Г.А. Кокаева, М.А. Адылканова, С.А. Абдулина // Вестник Восточно-Казахстанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева. – 2016. – № 4. – С. 10–16.
44. Ключарев Д.С., Михеева Е.Д. К вопросу о содержаниях лития и попутных компонентов в промышленных водах перспективных площадей территории России // Разведка и охрана недр. – 2020. – № 4. – С. 53–60.
45. Бандалетова А.А., Гаврилов А.Ю., Галин Е.В. Извлечение лития из попутных вод на примере Оренбургского НГКМ // PRONEFT. Профессионально о нефти. – 2021. – Т. 6. – № 1. – С. 29–32. DOI: 10.51890/2587-7399-2021-6-1-29-32.
46. Kazbekova S. Prospects of lithium production from natural brines in Kazakhstan // Eco Sapience – Ecological Consciousness of the 21st Century Human in Science, Education & Society. Collection of scientific papers of the All-Russian Youth scientific and practical conference with international participation. – Moscow, November 18–19, 2019. – Moscow: RUDN University, 2019. – Vol. 1. – P. 111–114.
47. Химический состав воды родников Индерского соленого озера / А. Кенжегалиев, М. Диаров, Д.К. Кулбатыров, А.Н. Законов, А.О. Жайлиев // Вестник Евразийской науки. – 2018. – № 1. – С. 1–6.
48. Амралинова Б.Б., Агалиева Б.Б. Редкометалльная минерализация озер Бурабайского массива (Восточный Казахстан) // Современная наука: эксперимент и научная дискуссия. Материалы VIII Международной научно-практической конференции. – Анапа, 25 октября 2022 г. – Анапа: НИЦ экономических и социальных процессов, 2022. – С. 6–14.
49. Литиевые соляные озера Южной Америки и Центральной Азии / Н.И. Волкова, А.Г. Владимиров, В.П. Исупов, Е.Н. Мороз // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. – № 1. – С. 21–26.
50. Геохимия и формирование состава соленых озер Западной Монголии / С.Л. Шварцев, М.Н. Колпакова, В.П. Исупов, А.Г. Владимиров, С. Ариунбилэг // Геохимия. – 2014. – № 5. – С. 432–449. DOI: 10.7868/S0016752514030078.
51. Spodumene: the lithium market, resources and processes / C. Dessemond, F. Lajoie-Leroux, G. Soucy, N. Laroche, J.-F. Magnan // Minerals. – 2019. – Vol. 9. – № 6. – No article 334. DOI: 10.3390/min9060334.
52. Коцупало Н.П., Исупов В.П., Рябцев А.Д. Перспективы использования литиеносного горнорудного минерального сырья // Химическая технология. – 2008. – Т. 9. – № 10. – С. 519–525.
53. Рентабельная переработка литиеносных бедных руд с получением соединений лития и цемента / Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев, М.А. Ягольницер, Н.З. Ляхов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т. 17. – № 2. – С. 151–159.
54. Исследование обогащения забалансовой руды Завитинского литий-бериллиевого месторождения радиометрическими методами / И.Г. Балакина, А.В. Лаврентьев, Г.А. Сарычев, И.Г. Тананаев // Обогащение руд. – 2015. – № 6 (360). – С. 28–34. DOI: 10.17580/or.2015.06.06.
55. Самойлов В.И. Литийсодержащие руды как комплексное сырьё, содержащее литий, бериллий, другие редкие и цветные металлы // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2006. – № 6. – С. 63–69.
56. Самойлов В.И. Природные минерализованные воды как важный промышленный источник лития и способы их галургической переработки // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2006. – № 6. – С. 70–76.
57. К вопросу о нахождении лития в природном гидроминеральном сырьё и способах его извлечения / З.С. Абишева, З.Б. Каршигина, Е.Г. Бочевская, С.М. Кан // Естественные и технические науки. – 2019. – № 6 (132). – С. 229–233.
58. Кан С.М., Берстенов С.В. К технологии извлечения лития из пластовых вод месторождений нефти и газа Южного Мангышлака // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия геологии и технических наук. – 2017. – № 5 (425). – С. 149–155.
59. Sorption methods of processing of hydromineral lithium raw material of Kazakhstan / Z.B. Karshigina, Ye.G. Bochevskaya, Z.S. Abisheva, A. Akcil, S.M. Kan, M.K. Absametov, S.V. Berstenyov // News of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhshtan. Series of Geology and Technical Sciences. – 2019. – Vol. 4. – № 436. – P. 172–180.
60. Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р., Каспарова М.А. Получение карбоната лития высокого качества из литийсодержащих природных рассолов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64. – № 4. – С. 52–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6238.

61. Аprobация экстракционных способов для извлечения лития из природных рассолов Казахстана / З.Б. Каршигина, З.С. Абишева, Е.Г. Бочевская, С.М. Кан, У.Ж. Бейсенбиева // Вестник Казахского национального исследовательского технического университета им. К.И. Сатпаева. – 2018. – № 5 (129). – С. 374–383.
62. Karshigina Z.B., Abisheva Z.S., Bochevskaya Y.G. Processing of hydro-mineral lithium raw material of Kazakhstan using inorganic sorbents // Diffusion and Defect Data Pt. B: Solid State Phenomena. – 2021. – Vol. 316. – P. 643–648. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.316.643.
63. Белова Т.П., Ратчина Т.И. Исследование сорбции лития катионитом КУ-2-8 из модельных растворов, имитирующих геотермальные теплоносители в динамическом режиме // Записки Горного института. – 2020. – Т. 242. – С. 197–201. DOI: 10.31897/PMI.2020.2.197.
64. Коцупало Н.П. История реализации технологии сорбционного извлечения лития из природных рассолов: от науки до производства. – Новосибирск: Гео, 2020. – 107 с. DOI: 10.21782/B978-5-6043021-7-0.
65. Долженко Н.А., Степаненко Н.И., Майлянова Е.Н. Перспективы создания минерально-сырьевой базы лития в Казахстане для развития производства аккумуляторов для электросамолетов // Вестник Академии гражданской авиации [Казахстан]. – 2019. – № 1 (12). – С. 29–32.
66. Ужкенов Б.С., Летников Ф.А., Лось В.Л. Оценка недр приграничных районов Казахстана и России // Горный журнал. – 2009. – № 3. – С. 15–17.
67. Геолого-структурные и петрогеохимические критерии прогнозирования и оценки перспектив редкометалльного оруденения Восточного Казахстана / Б.А. Дьячков, Т.А. Ойцева, И.Е. Матайбаева, О.Н. Кузьмина, С.С. Айтбаева // Вестник Казахского национального исследовательского технического университета им. К.И. Сатпаева. – 2017. – № 5. – С. 36–45.
68. Е-Георгм. Цифровой геологический портал Казахстана: Месторождение Бакенное: перспектива добычи редких металлов в Казахстане. URL: <https://dprom.kz/dobycha/bakynnoye-dobicha-ryedkeeh-myetallov-v-rk/> (дата обращения 02.05.2024).
69. Media Holding «Atomeken Busnes»: Месторождение редких металлов планируют доработать в Восточном Казахстане. URL: <https://inbusiness.kz/ru/news/mestorozhdenie-redkih-metallov-planiruyut-dorabotat-v-vostochnom-kazahstanehttps://dprom.kz/dobycha/bakynnoye-dobicha-ryedkeeh-myetallov-v-rk/> (дата обращения 02.05.2024).
70. Абрамова В.А. Рудные элементы в карьерных водах Завитинского редкометалльного месторождения (Восточное Забайкалье) // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы третьей Всероссийской научной конференции с международным участием. – Чита, 20–25 августа 2018. – Улан-Удэ: Бурятский НЦ СО РАН, 2018. – С. 328–331.

Информация об авторах

Малис Кудысович Абсаметов, доктор геолого-минералогических наук, профессор, директор Института гидрогеологии и геоэкологии, Национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Республика Казахстан, 050013, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22а. igg_gis-dzz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2520-6294>.

Григорий Юрьевич Боярко, доктор экономических наук, кандидат геолого-минералогических наук, профессор, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. gub@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0715-7807>.

Екатерина Матвеевна Дутова, доктор геолого-минералогических наук, профессор, отделение геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. dutova@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1648-6685>.

Людмила Михайловна Болсуновская, кандидат филологических наук, доцент, отделение иностранных языков Школы базовой инженерной подготовки, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. bolsunovskl@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1499-8970>.

Нурбол Мергенбайулы Итемен, аспирант, Национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Республика Казахстан, 050013, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22а. nurbol_iteмен@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2551-9020>.

Данияр Борашулы Ченсизбаев, аспирант, Национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Республика Казахстан, 050013, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22а. chensizbayev84@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7673-4228>.

Поступила в редакцию: 29.04.2024

Поступила после рецензирования: 20.05.2024

Принята к публикации: 31.05.2024

УДК 519.17:621.644.07

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4339

Шифр специальности ВАК: 05.13.18

Математические модели и алгоритмы для проектирования магистрального трубопровода транспортировки георесурсов

Г.Ы. Токтошов¹, Д.А. Мигов²✉

¹ Министерство образования и науки КР, Кыргызская Республика, г. Бишкек

² Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН, Россия, г. Новосибирск

✉ mdinka@rav.sccc.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования определяется практической важностью задач проектирования сетей инженерных коммуникаций, а именно задач оптимизации структуры магистрального трубопровода по нескольким критериям, таким как экономичность, надежность и другим, в условиях ограничений, например, совместимость различных типов инженерных коммуникаций. Так как магистральный трубопровод прокладывается на местности с различными физико-геологическими факторами, природными и ситуационными условиями, в качестве глобального критерия целесообразно принять надежность его функционирования. Задача оптимизации сетей впервые представлена как отображение магистрального трубопровода по выбранным маршрутам в трехмерном пространстве, учитывая различные существующие коммуникации и объекты, а также высотные отметки местности. В работе представлены задачи оптимизации сетей как непрерывной, так и дискретной постановках, а также изучены различные показатели надежности функционирования магистрального трубопровода. **Цель:** разработка модели прокладывания магистрального трубопровода в трехмерном пространстве, которая также учитывает надежность функционирования трубопроводного транспорта; сравнительный анализ для различных показателей надежности и топологий магистрального трубопровода. **Объекты:** инженерные коммуникации и сети, прокладываемые в трехмерном пространстве. **Методы:** методы вариационного исчисления, методы дискретной оптимизации, методы теории графов и теории гиперсетей, методы анализа надежности сетей. **Результаты.** Задача оптимизации магистрального трубопроводного транспорта поставлена с учетом его вложенности по маршруту в трехмерном пространстве с выбором критерия оптимизации (экономичность, надежность и т. п.). Задача представлена в виде непрерывной и дискретной постановок, что важно для ее развития в рамках теории вариационного исчисления и дискретной оптимизации. В настоящей работе задача была исследована в рамках теории графов и гиперсетей, которые позволяют, во-первых, учитывать вложенность одной структуры (магистрального трубопровода) в другую (дискретный аналог трехмерного пространства) и, во-вторых, наглядно проиллюстрировать результаты численных экспериментов. Показано, что в условиях заданного множества способов прокладки вторичной сети по каналам первичной получаются различные оптимальные структуры при рассмотрении в качестве критерия различных показателей надежности, что может быть использовано для реализации проектного решения по строительству и эксплуатации трубопроводного транспорта различного назначения.

Ключевые слова: надежность магистрального трубопровода, граф, гиперсеть, трехмерная область, эволюционные алгоритмы

Благодарности: Работа выполнена в рамках проекта № 0251-2022-0005 ПФИ ИВМиМГ СО РАН.

Для цитирования: Токтошов Г.Ы., Мигов Д.А. Математические модели и алгоритмы для проектирования магистрального трубопровода транспортировки георесурсов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 155–165. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4339

UDC 519.17:621.644.07

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4339

Mathematical models and algorithms for designing main pipeline for transporting georesources

G.Y. Toktoshov¹, D.A. Migov²✉

¹ Ministry of Education and Sciences of the Kyrgyz Republic, Bishkek, Kyrgyz Republic

² Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics of SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

✉ mdinka@rav.sccc.ru

Abstract. Relevance. The practical importance of the tasks of utility networks design, namely, the problems of optimizing the structure of the main pipeline according to given criteria, such as efficiency, reliability etc., under conditions of limitations, for example, the compatibility of various types of utilities. Since the main pipeline is laid on the ground with various physical and geological factors, natural and situational conditions, it is advisable to take the reliability of its operation as a global criterion. The task of network optimization is proposed in the form of displaying the main pipeline along the selected routes in three-dimensional space, which considers various existing communications and objects, as well as elevation marks of the area. The paper presents the problems of optimizing networks, both in the continuous case and in the discrete case, and also studies various indicators of the reliability of the operation of the main pipeline. **Aim.** To develop a model for laying the main pipeline in three-dimensional space, considering the reliability of the pipeline transport; to conduct a comparative analysis for various reliability indicators and topologies of the main pipeline. **Objects.** Utility communications and networks laid in three-dimensional space. **Methods.** Calculus of variations, discrete optimization methods, graph theory and hypernet theory methods, network reliability analysis methods. **Results.** The task of optimizing the main pipeline transport is given taking into account its nesting along the route in three-dimensional space with the choice of an optimization criterion (economic efficiency, reliability, etc.). The problem is presented in the form of continuous and discrete formulations, which is important for its development both within the theory of the calculus of variations and discrete optimization. In this work, the problem was studied within the framework of the theory of graphs and hypernets, which allow, firstly, taking into account the nesting of one structure (main pipeline) into another (a discrete analogue of three-dimensional space) and, secondly, clearly illustrating the results of numerical experiments. It is shown that under the conditions of a given variants for laying a secondary network along the primary channels, various optimal structures are obtained when considering various reliability indicators as a criterion, which can be used to implement a design solution for the construction and operation of pipeline transport for various purposes.

Keywords: main pipeline reliability, graph, hypernet, three-dimensional domain, evolutionary algorithms

Acknowledgements: The reported study was supported by a project of the ICM&MG SB RAS 0251-2022-0005.

For citation: Toktoshov G.Y., Migov D.A. Mathematical models and algorithms for designing main pipeline for transporting georesources. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 155–165. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4339

Введение

В статье исследуются задачи оптимизации маршрутов прокладывания магистрального трубопровода для транспортировки георесурсов по критерию экономической целесообразности проектного решения, надежности их функционирования с учетом совместимости коммуникаций различных типов трубопроводного транспорта, прокладываемых в одном направлении. Представленные исследования являются логическим продолжением работы [1].

Задачи в области добычи и транспортировки георесурсов (газ, нефть, вода) связаны с освоением источников ресурсов, их добычей и первичной переработкой, определением требуемых объемов для потребителей, а также транспортировкой и распределением этих ресурсов между потребителями

[2–8]. Таким образом, возникает многокритериальная задача, в которой ищется экстремум некоторой целевой функции при заданных ограничениях и требованиях. Подобная многокритериальная задача может быть сформулирована следующим образом: из множества вариантов необходимо выбрать проектное решение при заданных ограничениях, обеспечивающее минимум суммарных затрат, при условии, что проектируемая магистральная сеть должна удовлетворять заданному порогу надежности. Другая формулировка состоит в замене оптимизируемого критерия на надежность (естественно, с переходом от минимизации к максимизации целевой функции), а порогового показателя – на стоимость.

Подобные задачи являются NP-трудными, что было исследовано в [1]. В данной работе проанализи-

зированы показатели надежности элементов проектируемого магистрального трубопровода, который осуществляет доставки георесурсов между заданными множествами точек в трехмерном пространстве $D \subseteq R^3$. Множества точек в трехмерном пространстве D могут являться фиксированными и интерпретируются как источники георесурсов, потребители и какие-либо промежуточные точки, такие как распределительные пункты, насосные станции, подстанции и т. п.

В зависимости от количества точек в пространстве D мы можем перейти к решению одной из следующих подзадач:

- прокладка линейного графа из точки A в точку B ;
- прокладка звезды из точки A в точки $B_1, B_2, \dots, B_n$, в котором A – источник георесурса, $B_1, B_2, \dots, B_n$ – потребители (или наоборот – несколько потребителей, один источник);
- прокладка полного или неполного двудольного графа между источниками георесурсов $A_1, A_2, \dots, A_m$ и потребителями $B_1, B_2, \dots, B_n$.

Ниже мы исследуем задачи прокладывания магистрального трубопровода в трехмерном пространстве по критерию экономической эффективности проектного решения, в котором будут учтены высотные и ситуационные ограничения, а также надежность его функционирования. В качестве меры надежности магистрального трубопровода в условиях возможных отказов элементов первичной сети проанализированы несколько альтернативных показатели надежностей, такие как: минимум среди вероятностей существования путей между заданными парами вершин, средняя парная надежность и вероятность существования путей между заданными парами вершин. При этом должны быть учтены особенности местности, по которой будет прокладываться магистральный трубопровод. Для этой цели рассматривается дискретный аналог области для прокладывания магистрального трубопровода в виде математической или цифровой модели местности. В дальнейшем будут поставлены задачи на языке теории гиперсетей, в которой структура проектируемого магистрального трубопровода моделируется в виде графа вторичной сети SN (*secondary network*), дискретный аналог области размещения – в виде графа первичной сети PN (*primary network*), а маршруты прокладывания (отображения) вторичной сети SN в первичную сеть PN моделируются в виде двухуровневой гиперсети HN (*hypernet*).

Гиперсетевая модель прокладывания магистрального трубопровода

Пусть структура магистрального трубопровода представлена графом $SN=(Y,R)$, в котором Y – мно-

жество точек в пространстве, положения которых зафиксированы. Эти точки представляют источники георесурсов, потребителей, а также промежуточные узлы в виде распределительных пунктов, насосных станций, подстанций и т. п. Наличие ребра между ними означает необходимость соединить соответствующие объекты каналами связи.

Рассмотрим дискретный аналог пространства $D \subseteq R^3$, в котором прокладывается магистральный трубопроводный транспорт (в данном контексте R – множество вещественных чисел). Для его представления будем использовать граф $PN=(X,V)$, в котором X – это множества узлов, а V – множество ребер (будем называть их ветвями), связывающих соответствующие пары узлов из множества X . Наличие такого ребра предполагает возможность физически соединить соответствующие точки пространства.

Тогда прокладывание (отображение) магистрального трубопровода $SN=(Y,R)$ по соответствующим маршрутам в графе $PN=(X,V)$ задается двухуровневой гиперсетью, которая определяется следующим образом [9]:

Определение: Гиперсеть $HN=(X,V,P,W,F)$ – это иерархический математический объект, состоящий из:

- на уровне первичной сети:
 - $X=(x_1, x_2, \dots, x_n)$ – множества вершин;
 - $V=(v_1, v_2, \dots, v_g)$ – множества ветвей;
 - $P: V \rightarrow 2^X$ – отображения, сопоставляющее каждому элементу $v \in V$ множество $P(v) \subseteq X$ его вершин, определяющее граф первичной сети $PN=(X, V; P)$;
- на уровне вторичной сети:
 - $Y=(y_1, y_2, \dots, y_p)$ – множества узловых элементов магистрального трубопровода;
 - $R=(r_1, r_2, \dots, r_m)$ – множества ребра (магистральные трубопроводы);
 - $W: R \rightarrow 2^{P(F(r))}$ отображение, сопоставляющее каждому элементу $r \in R$ подмножество $W(r) \subseteq P(F(r))$ его вершин, где $P(F(r))$ – множество вершин PN , инцидентных ветвям $F(r) \subseteq V$, определяющее граф вторичной сети $SN=(Y \subseteq X, R; W)$. В данном случае SN соответствует структуре проектируемой сети коммуникации.

Тогда отображение $F: R \rightarrow 2^V$, сопоставляющее каждому ребру $r \in R$ графа вторичной сети SN определенный маршрут из ветвей $v \in V$ в графе первичной сети PN , определяет гиперсеть. Таким образом, взаимодействие магистрального трубопровода и трехмерной области определяется гиперграфом (*hyper graph*) $HG=(V, R; F)$, т. е. ветвь $v \in V$ графа PN инцидентна ребру $r \in R$ тогда и только тогда, когда ребро r проходит (реализовано) по соответствующей ветви v , а вложение графа SN в PN описывает-

ся гиперсетью HN , которая однозначно определяется тройкой $(PN, SN; F)$.

Предполагается, что графы PN и SN неориентированные. На рис. 1 граф первичной сети PN представлен в виде решетки, а граф вторичной сети SN – в виде маршрутов в PN $R = \{(1,4,5), (1,4,7), (7,8,9)\}$.

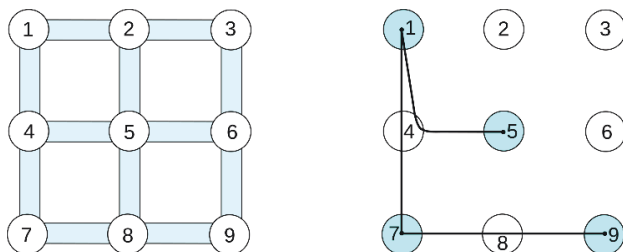


Рис. 1. Пример гиперсети
Fig. 1. Hypernet example

Отметим, что в зависимости от вида отображения (сюръективное, инъективное или биективное) ребер графа вторичной сети SN по соответствующим маршрутам графа первичной PN , т. е. в зависимости от $F: R \rightarrow 2^V$, возникают различные прикладные задачи в области проектирования и строительства инженерных коммуникаций различного назначения.

Математические модели местности Трехмерное пространство

Предположим, что область прокладывания магистрального трубопроводного транспорта рассматривается как трехмерное дискретное пространство $D \subseteq R^3$, содержащее в себе существующие коммуникации и сети, а также природные и ситуационные ограничения.

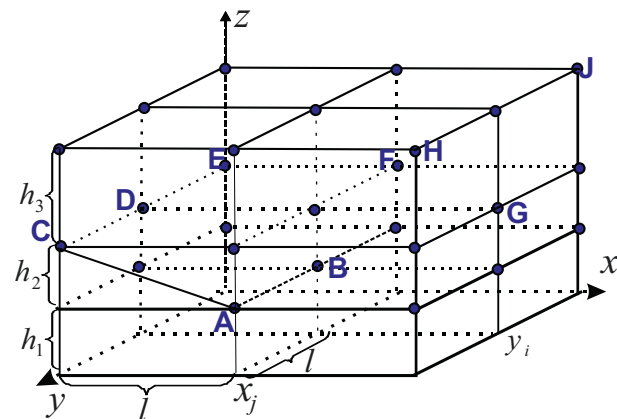


Рис. 2. Дискретный аналог области прокладывания – граф $PN=(X,Y)$

Fig. 2. Discrete analog of the laying area is a graph $PN=(X,Y)$

В зависимости от расположения соединяемых пар точек (одна из которых всегда стартовая, а другая конечная), метрические характеристики между ними определяется следующим образом (рис. 2):

- $\rho(A,B)=l$, если узлы A и B имеют одинаковые отметки;
- $\rho(A,C)=\sqrt{l^2+h_2^2}$, если узлы A и C имеют разные отметки;
- $\rho(B,J)=\sqrt{2l^2+(h_2+h_3)^2}$, если узлы B и J имеют разные отметки (диагональ с двумя ступенями);
- $\rho(D,F)=l\sqrt{2}$, если узлы D и F имеют одинаковые отметки (диагональ);
- $\rho(A,G)=\sqrt{2l^2+h_2^2}$, если узлы A и G имеют разные отметки (диагональ с одной ступенью).

Возможные направления перехода из точки $A(x_1, y_1, z_1)$ в точку $B(x_2, y_2, z_2)$ в трехмерном пространстве можно представить как в непрерывной, так и в дискретной форме, в зависимости от специфики решаемой задачи [10, 11].

Если решается непрерывная задача, то точка $A(x_1, y_1, z_1)$ совпадает с вершиной конуса, а одно из возможных положений точки $B(x_2, y_2, z_2)$ – с его основанием (рис. 3, а).

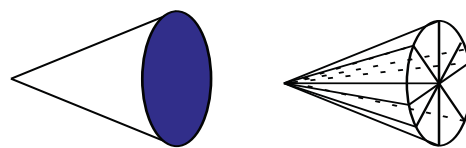


Рис. 3. Связность пар вершин в трехмерном пространстве в непрерывном случае (слева) и дискретном случае (справа)

Fig. 3. Connectivity of pairs of vertices in three-dimensional space in a continuous case (left), and in a discrete case (right)

В дискретном случае связность пары вершин $A(x_1, y_1, z_1)$ и $B(x_2, y_2, z_2)$ графа PN в трехмерном пространстве может быть определена по принципу четырехсвязности $|x_1-x_2|+|y_1-y_2|+|z_1-z_2|\leq 1$ (рис. 4, а) или восьмисвязности $|x_1-x_2|\leq 1, |y_1-y_2|\leq 1$ и $|z_1-z_2|\leq 1$ (рис. 4, б).



Рис. 4. Принципы связности точек в дискретном случае: четырехсвязность (слева) и восьмисвязность (справа)

Fig. 4. Connectivity principles of points connectivity in the discrete case: the four-connectivity (left), and the eight-connectivity case (right)

В дискретном случае координаты точки $B(x_2, y_2, z_2)$ могут находиться в одном из четырех или восьми положений, в зависимости от применяемого типа связности. В свою очередь, тип связности зависит от сложности пространства $D \subseteq R^3$, в котором предполагается прокладывать магистральный трубопровод.

Постановка задачи

Непрерывная постановка

Ниже мы приводим общую постановку задачи прокладывания магистрального трубопровода между заданными множествами точек в трехмерном пространстве в непрерывной постановке.

Пусть:

- $\mu(x, y, z)$ – произвольный маршрут между заданными парами точек $A(x_1, y_1, z_1)$ и $B(x_2, y_2, z_2)$;
- $f(x, y, z)$ – функция удельных земляных работ (подготовка полосы, рытье траншеи, коллекторов, подземных туннелей и т. п.) в точках (x, y, z) трехмерного пространства $D \subseteq R^3$. Она может быть непрерывной, кусочно-непрерывной или дискретной в зависимости от области определения данной функции;
- $g(x, y, z)$ – функция удельных строительных затрат магистрального трубопровода (приобретения и монтаж) в точках (x, y, z) трехмерного пространства $D \subseteq R^3$. Она может меняться из точки в точку в зависимости от категории местности.

Согласно [12], длина пространственной кривой $\mu_{AB}(x, y, z)$, заданной системой уравнений $y=y(x)$, $z=z(x)$ и проходящей через точки $A(x_1, y_1, z_1)$ и $B(x_2, y_2, z_2)$, равна

$$l(\mu) = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{1 + [y'_x(x)]^2 + [z'_x(x)]^2} dx. \quad (1) \quad \text{при}$$

В нашем случае длина трехмерной кривой $l(\mu)$ равна (тождественна) длине ветви $v \in V$ графа первичной сети PN , т. е. $l(\mu) \equiv l(v)$.

Подынтегральное уравнение в (1) обозначим как dl , т. е.

$$dl = \sqrt{1 + [y'_x(x)]^2 + [z'_x(x)]^2} dx.$$

Пуст $\mu[x, y(x), z(x)]$ кривая, связывающая в пространстве $D \subseteq R^3$ точки $(x_1, y_1, z_1) \in D$, $i=1,2$. Тогда суммарная стоимость на строительство этой трассы (траншея, коллектор и т. п.) определяется как

$$C(\mu) = \int_{x_1}^{x_2} f[x, y(x), z(x)] dl. \quad (2)$$

Мы полагаем, что длина прокладываемого магистрального трубопровода (длина ребра $r \in R$) равна суммарному числу ветвей (трасс), инцидентных

этому трубопроводу, т. е. $l(r) = \sum_{v \in F(r)} l(v)$. Так как

рассматривается непрерывный случай, длина прокладываемого магистрального трубопровода равна длине непрерывной трассы, т. е. $l(r) = l(v)$.

Стоимость проектируемого магистрального трубопровода, прокладываемого вдоль трассы $\mu[x, y(x), z(x)]$, определяется следующим образом:

$$D(\mu) = \int_{x_1}^{x_2} g[x, y(x), z(x)] dx, \quad (3)$$

где $g(x, y, z)$ – функция удельной стоимости магистрального трубопровода, зависящая от координаты точек (x, y, z) в трехмерном пространстве $D \subseteq R^3$.

Тогда непрерывная задача может быть сформулирована следующим образом: пусть $\mu(A, B)$ – множества всех возможных маршрутов прокладывания магистрального трубопровода из точки A в точку B , представляющие собой непрерывные кривые в трехмерном пространстве $D \subseteq R^3$. Тогда задача заключается в поиске такой кривой μ_0 среди всех трасс $\mu(A, B)$, вдоль которой суммарная стоимость (2) (стоимость подготовки и строительства линейных сооружений (трасс, опор и т. п.)) и (3) (стоимость приобретения и прокладывания магистрального трубопровода) принимает наименьшее значение, т. е.

$$\min_{\mu_0 \in \mu(A, B)} [C(\mu) + D(\mu)] = \int_A^B [f(x, y(x), z(x)) + g(x, y(x), z(x))] dx \quad (4)$$

$$R(HN) \geq R_0, \quad (5)$$

где $R(HN)$ – надежность гиперсети (показатели надежности изучаются в следующем пункте); R_0 – требуемый порог надежности.

Непрерывная задача в виде (4), (5), без учета условия порогового значения надежности, позволяет решить ее методами вариационного исчисления [13].

Дискретная постановка

Пусть заданы графы первичной PN (дискретный аналог трехмерного пространства) и вторичной сети SN (предполагаемая структура магистрального трубопровода) некоторой гиперсети HN . В дискретной постановке задача выбора трассы для прокладки коммуникаций из пункта $A(x_1, y_1, z_1)$ в пункт $B(x_2, y_2, z_2)$ заключается в выборе маршрута в трехмерном пространстве $D \subseteq R^3$, имеющего минимальную стоимость μ_{AB} среди всех маршрутов $\mu(A, B)$

между заданными парами вершин $A(x_1, y_1, z_1)$ и $B(x_2, y_2, z_2)$ на графе первичной сети PN , и отображения ребер (магистрального трубопровода) $r \in R$ графа вторичной сети SN по выбранным маршрутам в PN . То есть требуется найти

$$F: R \rightarrow 2^V,$$

для которого

$$Q(HN) = \min_{\mu(A,B)} \left(\sum_{(i,j) \in \mu_{AB}} (c_{ij} + d_{ij}) \cdot l(r) \right) \quad (6)$$

при ограничении (5),

где $\mu(A,B)$ – множество всех возможных маршрутов из $A(x_1, y_1, z_1)$ в $B(x_2, y_2, z_2)$; μ_{AB} – маршрут, обеспечивающий минимум стоимости перехода из $A(x_1, y_1, z_1)$ в $B(x_2, y_2, z_2)$; c_{ij} – стоимость перехода из пункта i в пункт j , определяющих звено маршрута μ_{AB} на графе первичной сети PN , т. е. $(i,j) \in \mu_{AB}$; d_{ij} – удельная стоимость ребер $r \in R$ (магистрального трубопровода) графа вторичной сети SN из пункта i в j ; $l(r)$ – длина прокладываемого магистрального трубопровода (длина ребра $r \in R$) равна суммарному числу ветвей (трасс), инцидентных этому трубопроводу, т. е. $l(r) = \sum_{v \in F(r)} l(v)$.

Для различных вариаций задач (5), (6) предложены различные алгоритмы их решения. На рис. 5 представлены результаты расчётов этих алгоритмов: метод, основанный на построении самой надёжной структуры (Max Prob); метод основанный на жадной стратегии, использующий также предыдущий алгоритм (Floyd Greedy Prob); метод, использующий алгоритм Йена для построения множества k -кратчайших путей (K-path), основанный на подходе муравьиной колонии (AntColony), а также две их комбинации Greedy+K-path, AntColony+K-path [14].

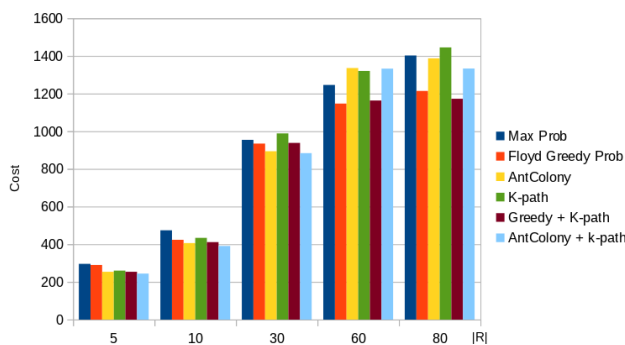


Рис. 5. Результаты расчетов для решетки 10×10
 Fig. 5. Numerical results for the 10×10 lattice

В качестве графа первичной сети PN была взята решетка 10×10 . Стоимость ветвей первичной сети – случайные числа от 5 до 10 условных единиц. Стоимость ребер вторичной сети – случайные числа от 1 до 5. $R_0=0,7$ для $|R|=5, 10$; $R_0=0,6$ для $|R|=30, 60$; $R_0=0,5$ для $|R|=80$. В качестве надежности был рассмотрен такой показатель, как минимальное значение среди вероятностей связности ребер вторичной сети (пункт “Анализ надёжности гиперсетей”). На диаграмме по оси абсцисс показана стоимость полученной гиперсети, по оси ординат – число ребер $|R|$, которые нужно вложить в первичную сеть. Можно заметить, что целесообразно использование K-path как часть другого алгоритма для нахождения более дешевого решения, а также что для небольших значений $|R|$ лучшее решение находит семейство алгоритмов AntColony, а для больших лучше работают жадные алгоритмы (Greedy).

Анализ надёжности гиперсетей

Задачи, связанные с анализом надёжного функционирования сетей различного назначения, активно изучались в [15–28] и продолжают изучаться в настоящее время. Как правило, для анализа надёжности сетей применяют различные стохастические методы, такие как метод Монте-Карло, вероятностный анализ и другие [15–21], а в качестве математической модели выступает случайный граф [22]. Предполагается, что элементы графа, вершины и/или рёбра присутствуют в графе с заданными вероятностями, что описывает надёжность соответствующих элементов сети. Классический показатель надёжности сетей – вероятность её связности, то есть вероятность связности соответствующего случайного графа [9]. В более общем случае рассматривают заданное подмножество узлов K (полюсов), для которых необходимо обеспечить возможность установления соединения друг с другом. Вероятность связности этих узлов – это так называемая K -терминальная надёжность (K -terminal network reliability). Выделяют два важных случая: $K=V$, в таком случае получаем уже упомянутую вероятность связности (all-terminal network reliability); и $K=2$, что соответствует надёжности двухполюсной сети (2-terminal network reliability). Отметим, что для всех этих показателей точный их расчёт представляет собой NP -трудную задачу [23]. Несмотря на это, точные методы расчёта широко используются. Например, выделяется класс последовательно-параллельных сетей [24], для которых расчёт осуществляется за полиномиальное время. В общем случае возможно использование приближённых методов, например метода Монте Карло [25].

Понятие случайной гиперсети для анализа надёжности иерархических структур было впервые

введено в работах [26, 27]. Соответствующий аппарат был далее развит в [28]. Как правило, рассматривается случай отказов в первичной сети, но также изучены некоторые варианты отказов элементов и во вторичной сети.

Для рассматриваемых задач – проектирование и структурная оптимизация сетей инженерных коммуникаций в условиях возможных отказов элементов, в том числе магистральных трубопроводов, подходит математическая модель, изложенная в [1]. Мы рассматривали возможность выхода из строя рёбер первичной сети (траншей, коллекторов, и т. д.), при котором все проходящие через это ребро ветви (линии связи вторичной сети) перестают функционировать. Например, при обвале штрека в шахте будут скорее всего повреждены кабели электропитания, связи, сети мониторинга, и другие. Вероятность выхода из строя рёбер может быть определена исходя из статистических данных, экспертных оценок или в результате моделирования, т. е. точно так же, как и для классических моделей сетей с ненадёжными элементами. Имея значения надёжности ветви первичной сети, надёжность ребра вторичной определяется естественным образом как произведение надёжностей ветвей, через которые она проходит. Таким образом, приходим к аналогу уже упомянутой двухполюсной надёжности, определяемой как максимум из надёжностей всех рёбер, соединяющих два заданных узла вторичной сети. Методы оптимизации инженерных сетей, с учётом надёжности по этому показателю, представлены в [29]. Также в [30] мы обсуждали возможность использования других показателей.

В данной работе мы рассмотрим альтернативные показатели надёжности для проектирования и оптимизации сетей инженерных коммуникаций и магистральных трубопроводов и проиллюстрируем их использование. Приведём сначала определение упомянутого показателя надёжности.

Будем считать, что ветви V первичной $r \in R$ $PN=(X, V)$ сети подвержены случайным отказам, происходящим независимо друг от друга с заданными вероятностями p_i , $1 \leq i \leq g$.

Надёжность ребра вторичной сети $r \in R$ определим как

$$R_r(HN) = \prod_{v \in F(r)} p(v). \quad (7)$$

Если для ребра $r \in R$ путь $F(r)$ имеет конечные точки a и b , и если никакие другие рёбра не связывают эти точки, мы будем использовать обозначение $R_{ab}(HN)$ вместо $R_r(HN)$. Если для узлов a и b существует более одного такого ребра, это обозначение используется для того ребра, значение надёжности которого максимально.

Надёжность $R(HN)$ = гиперсети HN в целом, с учетом того, что в первичной сети происходят сбои, но при этом все потребители должны быть связаны с необходимыми им поставщиками, определялась как:

$$\min(R_{pair}) = \min\{R_{ab}(HN)\}, a \in Y_{source}, b \in Y_{consumer}, \quad (8)$$

где Y_{source} – источник георесурсов; $Y_{consumer}$ – потребители.

Таким образом, $R_1(HN)$ является минимумом среди всех двухтерминальных надёжностей $R_{ab}(HN)$, где a – это источник ресурса, b – потребитель. Если мы рассматриваем случай, когда подобные узлы не заданы, а необходимо просто проложить рёбра по первичной сети, то это будет минимум среди всех надёжностей рёбер.

Однако не во всех случаях адекватной мерой надёжности будет именно указанный показатель. Введём в рассмотрение показатель для описания надёжности сети в среднем:

$$Av(R_{pair}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^{\Omega} R_{ab}(HN), a \in Y_{source}, b \in Y_{consumer}, \quad (9)$$

где Ω – количество всех рассматриваемых пар источник–потребитель или всех рёбер, если эти пары в явном виде не заданы.

Рассмотрим также показатель, который необходим для описания надёжности в случае, когда нужно, чтобы все потребители и поставщики одновременно были связаны с максимальной вероятностью. Определим его как вероятность существования путей между каждой парой источник–потребитель:

$$R_{All_Pairs}(HN) = probability(Exist_a_path_between\ a \in Y_{source}, b \in Y_{consumer}). \quad (10)$$

Определение вероятностного пространства в этом случае делается по аналогии с, например, работой [17].

Возможны ситуации, когда при одних и тех же условиях разные конфигурации инженерной сети будут оптимальными с точки зрения введённых нами выше показателей (7)–(10).

Например, рассмотрим первичную сеть (рис. 6), представленную решёткой 4×8 , где каждая ветвь присутствует с вероятностью p . Узлы, которые необходимо связать рёбрами, расположены сверху и снизу (выделены на рис. 6), т. е. каждое ребро связывает выделенный узел сверху и выделенный узел, изображённый непосредственно под ним.

Рассмотрим три способа соединения этих трёх пар узлов, изображённых на рис. 6–8.

Значения надёжностей гиперсети для каждого из случаев приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Токтошов Г.Ы., Юргенсон А.Н., Мигов Д.А. Оптимизация маршрутов прокладки магистрального трубопровода для транспортировки георесурсов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330 – № 6. – С. 41–49.
2. Djebdjan B., El-Naggar M., Shahin I. Optimal design of gas distribution network: a case study // Mansoura Engineering Journal. – 2011. – Vol. 36 – № 3 – P. 35–51.
3. Heidarifar M., Ghasemi H. A network topology optimization model based on substation and node-breaker modeling // IEEE Transactions on Power Systems. – 2016. – Vol. 31. – № 1. – P. 247–255. DOI: 10.1109/TPWRS.2015.2399473
4. A survey of optimization method for oil-gas pipeline network layout / Fangfang Li, Qiang Liu, Xiu Guo, Jun Xiao // The 2015 International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering (MEIC 2015). – China, April 1–3, 2015. – P. 257–260.
5. Edgar T.F., Himmelblau D.M., Bickel T.C. Optimal design of gas transmission networks // SPE J. – 1978. – Vol. 18. – P. 96–104. DOI: <https://doi.org/10.2118/6034-PA>
6. Shie-Yui Liong, Atiquzzaman Md. Optimal design of water distribution network using shuffled complex evolution // Journal of The Institution of Engineers, Singapore. – 2004. – Vol. 44. – Iss. 1. – P. 93–107.
7. Complex network approach for the structural optimization of global crude oil trade system / Gaogao Dong, Ting Qing, Ruijin Du, Chao Wang, Ruiqi Li, Minggang Wang, Lixin Tian, Lin Chen, A.L.M. Vilela, H.E. Stanley // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 251. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119366> (дата обращения 09.09.2023).
8. Смирнов П.В. Предварительные результаты ревизии минерально-сырьевой базы опал-кристаллитовых пород в среднем Зауралье // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 4. – С. 28–37.
9. Попков В.К. О моделировании городских транспортных систем гиперсетями // Автоматика и телемеханика. – 2011. – Т. 72. – № 6. – С. 179–189.
10. Токтошов Г.Ы. Методология выбора трасс для прокладки сетей и коммуникаций // Вестник СибГУТИ. – 2022. – Т. 1. – С. 97–107.
11. Toktoshev G.Y. The routes choosing methodology for laying networks in three-dimensional space // Optimization Problems of Complex Systems: Proc. 17th International Asian School-Seminar. – Novosibirsk, Russia, 2021. – P. 134–138.
12. Длина дуги трехмерной кривой. URL: https://cyclowiki.org/wiki/%D0%94%D0%BB%D0%B8%D0%BD%D0%B0_%D0%B4%D1%83%D0%B3%D0%B8_%D1%82%D1%80%D1%91%D1%85%D0%BC%D0%B5%D1%80%D0%BD%D0%BE%D0%B9_%D0%BA%D1%80%D0%B8%D0%B2%D0%BE%D0%B9/ (дата обращения: 17.07.2023).
13. Cherkasov A. Variational methods for structural optimization // Springer. – 2002. – P. 574. DOI: 10.1007/978-1-4612-1188-4
14. Токтошов Г.Ы., Юргенсон А.Н., Мигов Д.А. Исследование эффективности метода k-кратчайших путей для оптимизации топологии иерархических сетей // Проблемы оптимизации сложных систем: Труды XVI Международной Азиатской школы-семинара. – Россия, Новосибирск, 25–29 августа 2020. – С. 38–42.
15. Optimization of pipeline network layout for multiple heat sources. Distributed Energy Systems Considering Reliability Evaluation. Processes / Ziyuan Cui, Hai Lin, Yan Wu, Yufei Wang, Xiao Feng. – 2021. – P. 1308. URL: <https://doi.org/10.3390/pr9081308> (дата обращения 09.09.2023).
16. Substation-level grid topology optimization using bus splitting / Yu. Zhou, A.S. Zamzam, A. Bernstein, H. Zhu // American Control Conference (ACC). – USA, 2021. – P. 1–7.
17. Stochastic long-term reliability of water distribution networks using Monte Carlo simulation / M. Dini, A. Mohammadikaleibar, S. Hashemi, V. Nourani // Urban Water Journal. – 2021. – P. 151–160. DOI: 10.1080/1573062X.2021.1971264
18. Zhaoxi Liu, Lingfeng Wang Leveraging network topology optimization to strengthen power grid resilience against cyber-physical attacks // IEEE Transactions on Smart Grid. – 2021. – Vol. 12. – № 2. – P. 1552–1564.
19. Optimization of crude oil trade structure: a complex network analysis / Gaogao Dong, Ting Qing, Lixin Tian, Ruijin Du, Jingjing Li // Complexity. – 2021. – P. 11. URL: <https://doi.org/10.1155/2021/3480546> (дата обращения 09.09.2023).
20. Kumar A., Kansal M.L. Discussion of 'Reliability Analysis of Water Distribution Systems' by Gupta R. and Bhawe P.R. // Journal of Environmental Engineering. – 1995. – Vol. 121. – P. 674–677.
21. Economic level of reliability for the rehabilitation of hydraulic networks // C. Tricarico, R. Gargano, Z. Kapelan, D.A. Savić, G. de Marinis // Journal of Civil Engineering and Environmental Systems. – 2006. – Vol. 23. – P. 191–207.
22. Жуковский М.Е., Райгородский А.М. Случайные графы: модели и предельные характеристики // Успехи математических наук – 2015. – Т. 70. – № 1 (421). – С. 35–88.
23. Colbourn Ch.J. The combinatorics of network reliability. – New York: Oxford University Press, 1987. – 160 p.
24. Shooman A.M., Kershenbaum A. Exact graph-reduction algorithms for network reliability analysis // IEEE Global Telecommunications Conference GLOBECOM'91. – New York: IEEE Press, 1991. – P. 1412–1420.
25. Martinez S.P., Calvino B.O., Rocco S.C. All-terminal reliability evaluation through a Monte Carlo simulation based on an MPI implementation // European Safety and Reliability Conference: Advances in Safety, Reliability and Risk Management (PSAM 2011/ESREL 2012). – Helsinki, 2012. – P. 1–6.
26. Rodionov A.S., Rodionova O.K. Random hypernets in reliability analysis of multilayer networks // J. Lecture Notes in Electrical Engineering. – 2015. – P. 307–315.
27. Rodionov A.S., Rodionova O.K. Using random hypernets for reliability analysis of multilevel networks // 1st Int. Conf. on Mathematical Methods and Computational Techniques in Science and Engineering (MMCTSE 2014). Ser. Mathematical Methods in Science and Engineering. – Athens, Greece, 2014. – P. 119–121.
28. Rodionov A.S., Kalney A.M. Reliability polynomials in optimizing placement of base stations in monitoring networks // Actual Problems of Electronic Instrument Engineering: Proc. of the XIV International Scientific-Technical Conference. – Novosibirsk, Russia, 2018. – P. 252–259.

29. Токтошов Г.Ы., Юргенсон А.Н., Мигов Д.А. О сложности задач оптимизации сетей инженерных коммуникаций // Т-Сопм: Телекоммуникации и транспорт. – 2020. – Т. 14. – № 9. – С. 17–23.
30. Батенков А.А., Батенков К.А., Фокин А.Б. Вероятность связности телекоммуникационной сети на основе приведения нескольких событий несвязности к объединению независимых событий // Информационно-управляющие системы. – 2021. – Т. 6. – С. 53–63. URL: <https://doi.org/10.31799/1684-8853-2021-6-53-6> (дата обращения 09.09.2023).

Информация об авторах

Гулжигит Ысакович Токтошов, кандидат технических наук, доцент, главный специалист Управления науки, Министерство образования и науки КР, Кыргызская Республика, 720040, г. Бишкек, ул. Тыныстанова, 257. tgi_tok@rambler.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7697-7713>

Денис Александрович Мигов, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории системного моделирования и оптимизации, Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 6. mdinka@rav.sccc.ru; <https://orcid.org/0000-0003-3386-4641>

Поступила в редакцию: 11.09.2023

Поступила после рецензирования: 19.01.2024

Принята к публикации: 31.05.2024

REFERENCES

1. Toktoshov G.Y., Yurgenson A.N., Migov D.A. Optimization of routes for laying trunk pipeline to transport geo-resources. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 6, pp. 41–49. (In Russ.)
2. Djebedjian B., El-Naggar M., Shahin I. Optimal design of gas distribution network: a case study. *Mansoura Engineering Journal*, September 2011, vol. 36, no. 3, pp. 35–51.
3. Heidarifar M., Ghasemi H. A network topology optimization model based on substation and node-breaker modeling. *IEEE Transactions on Power Systems*, Jan. 2016, vol. 31, no. 1, pp. 247–255. DOI: 10.1109/TPWRS.2015.2399473.
4. Fangfang Li, Qiang Liu, Xiu Guo, Jun Xiao. A survey of optimization method for oil-gas pipeline network layout. *The 2015 International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering (MEIC 2015)*. Shenyang, China, April 1–3, 2015. pp. 257–260.
5. Edgar T.F., Himmelblau D.M., Bickel T.C. *Optimal design of gas transmission networks*. 1978. pp. 96–104. DOI: <https://doi.org/10.2118/6034-PA>
6. Shie-Yui Liong, Atiquzzaman Md. Optimal design of water distribution network using shuffled complex evolution. *Journal of The Institution of Engineers, Singapore*, 2004, vol. 44, Iss. 1, pp. 93–107.
7. Gaogao Dong, Ting Qing, Ruijin Du, Chao Wang, Ruiqi Li, Minggang Wang, Lixin Tian, Lin Chen, Vilela A.L.M., Stanley H.E. Complex network approach for the structural optimization of global crude oil trade system. *Journal of Cleaner Production*, 2020, vol. 251. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119366> (accessed 9 September 2023).
8. Smirnov P.V. Preliminary results of the revision of the mineral resource base of opal-cristobalite rocks in the Middle Trans-Urals. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 4, pp. 28–37. (In Russ.)
9. Popkov V.K. On modeling city traffic systems with hypernetworks. *Automation and Remote Control*, 2011, vol. 72 (6), pp. 179–189. (In Russ.)
10. Toktoshov G.Y. The route choosing methodology for networks and communications laying. *The Herald of the Siberian State University of Telecommunications and Information Science*, 2022, vol. 1, pp. 97–107. (In Russ.)
11. Toktoshov G.Y. The routes choosing methodology for laying networks in three-dimensional space. *Proc. 17th International Asian School-Seminar. Optimization Problems of Complex Systems, OPCS 2021*. Novosibirsk, Russia, 2021. pp. 134–138.
12. *The arc length of a three-dimensional curve*. Available at: https://cyclowiki.org/wiki/%D0%94%D0%BB%D0%B8%D0%BD%D0%B0_%D0%B4%D1%83%D0%B3%D0%B8_%D1%82%D1%80%D1%91%D1%85%D0%BC%D0%B5%D1%80%D0%BD%D0%BE%D0%B9_%D0%BA%D1%80%D0%B8%D0%B2%D0%BE%D0%B9/ (accessed 17 July 2023).
13. Cherkasov A. *Variational methods for structural optimization*. Springer, 2002, 574 p. DOI: 10.1007/978-1-4612-1188-4.
14. Toktoshov G.Y., Yurgenson A.N., Migov D.A. Investigation of the effectiveness of the k-shortest paths method for optimizing the topology of hierarchical networks. *Proceedings of the XVI International Asian School-seminar. Optimization Problems of Complex Systems*. Russia, Novosibirsk, August 25–29, 2020. pp. 38–42. (In Russ.)
15. Ziyuan Cui, Hai Lin, Yan Wu, Yufei Wang, Xiao Feng. Optimization of pipeline network layout for multiple heat sources distributed energy systems considering reliability evaluation. *Processes*, 2021, vol. 9, 1308 p. Available at: <https://doi.org/10.3390/pr9081308> (accessed 9 September 2023).
16. Zhou Yu., Zamzam A.S., Bernstein A., Zhu H. Substation-level grid topology optimization using bus splitting. *2021 American Control Conference (ACC)*. USA, 2021. pp. 1–7.
17. Dini M., Mohammadikaleibar A., Hashemi S., Nourani V. Stochastic long-term reliability of water distribution networks using Monte Carlo simulation. *Urban Water Journal*, 2021. DOI: 10.1080/1573062X.2021.1971264
18. Zhaoxi Liu, Lingfeng Wang. Leveraging network topology optimization to strengthen power grid resilience against cyber-physical attacks. *IEEE Transactions on Smart Grid*, 2021, vol. 12, no. 2, pp. 1552–1564.
19. Gaogao Dong, Ting Qing, Lixin Tian, Ruijin Du, Jingjing Li. Optimization of crude oil trade structure: a complex network analysis. *Complexity*, 2021, 11 p. Available at: <https://doi.org/10.1155/2021/3480546> (accessed 9 September 2023).
20. Kumar A., Kansal M.L. Discussion of 'Reliability Analysis of Water Distribution Systems' by Gupta R. and Bhawe P.R. *Journal of Environmental Engineering*, 1995, pp. 674–677.

21. Tricarico C., Gargano R., Kapelan Z., Savić D.A., De Marinis G. Economic level of reliability for the rehabilitation of hydraulic networks. *Journal of Civil Engineering and Environmental Systems*, 2006, vol. 23, pp. 191–207.
22. Zhukovsky E., Raigorodsky A.M. Random graphs: models and limiting characteristics. *Successes of Mathematical Sciences*, 2015, vol. 70, no. 1 (421), pp. 35–88. (In Russ.)
23. Colbourn Ch.J. *The combinatorics of network reliability*. New York, Oxford University Press, 1987. 160 p.
24. Shooman A.M., Kershenbaum A. Exact graph-reduction algorithms for network reliability analysis. *IEEE Global Telecommunications Conference GLOBECOM'91*. New York, IEEE Press, 1991. pp. 1412–1420.
25. Martnez S.P., Calvino B.O., Rocco S.C. All-terminal reliability evaluation through a monte carlo simulation based on an MPI implementation. *European Safety and Reliability Conference: Advances in Safety, Reliability and Risk Management (PSAM 2011/ESREL 2012)*. Helsinki, 2012. pp. 1–6.
26. Rodionov A.S., Rodionova O.K. Random hypernets in reliability analysis of multilayer networks. *J. Lecture Notes in Electrical Engineering*, 2015, vol. 343, pp. 307–315.
27. Rodionov A.S., Rodionova O.K. Using random hypernets for reliability analysis of multilevel networks. *1st Int. Conf. on Mathematical Methods and Computational Techniques in Science and Engineering (MMCTSE 2014). Ser. Mathematical Methods in Science and Engineering*. Athens, Greece, 2014. pp. 119–121.
28. Rodionov A.S., Kalney A.M. Reliability polynomials in optimizing placement of base stations in monitoring networks. *Proc. of the XIV International Scientific-Technical Conference. Actual Problems of Electronic Instrument Engineering*. Novosibirsk, Russia, 2018. pp. 252–259.
29. Toktoshov G.Y., Yurgenson A.N., Migov D.A. Complexity analysis of optimization problems of utility communications networks. *T-Comm*, 2020, vol. 14, no. 9, pp. 17–23. (In Russ.)
30. Batenkov A.A., Batenkov K.A., Fokin A.B. The probability of connecting a telecommunications network is based on the reduction of several incoherent events to a combination of independent events. *Information and Control Systems*, 2021, vol. 6, pp. 53–63. (In Russ.)

Information about the authors

Gulzhigit Y. Toktoshov, Cand. Sc., Associate Professor, Chief Specialist, Ministry of Education and Sciences of the Kyrgyz Republic, 257, Tynystanov street, Bishkek, 720040, Kyrgyz Republic. tgi_tok@rambler.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7697-7713>

Denis A. Migov, Cand. Sc., Senior Researcher, Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics of SB RAS, 6, Academician Lavrentyev avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation. mdinka@rav.sccc.ru; <https://orcid.org/0000-0003-3386-4641>

Received: 11.09.2023

Revised: 19.01.2024

Accepted: 31.05.2024

УДК 620.171.2
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4614
Шифр специальности ВАК: 2.6.5

Физико-механические свойства керамики на основе ZrN-ZrO₂, полученной методом искрового плазменного спекания

Е.Д. Кузьменко✉, С.В. Матренин, А.Р. Насырбаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉kuzmenko70egor@yandex.ru

Аннотация. Актуальность. Повышение ресурса работы инструмента горнодобывающей отрасли является важной задачей в развитии геологии, связанной с разработкой новых керамических материалов функционального назначения. Возможность снизить износ и термическое и химическое воздействие пород на рабочие элементы горнопроходческого оборудования обуславливает вектор развития применения сверхтвердых, высокопрочных и тугоплавких керамик. Одновременно с этим ставится задача повышения показателей вязкости разрушения применяемых материалов для решения проблемы сохранения работоспособности оборудования в условиях критических деформаций. Для выполнения данной задачи необходимо исследование закономерностей консолидирования керамических материалов и поиск оптимального сочетания параметров консолидирования для достижения улучшенных физико-механических свойств. **Цель:** разработать метод получения высокоплотной прочной керамики на основе коммерчески доступных порошков нитрида циркония с применением искрового плазменного спекания в условиях вакуума, исследовать фазовый состав и физико-механические свойства полученных образцов с установлением зависимости механических свойств от достигаемой пористости образцов. **Методы:** рентгенофазовый анализ исследуемых образцов, наноиндентирование, микроскопический анализ. **Результаты.** Были изучены физико-механические свойства нитрида циркония, консолидированного методом искрового плазменного спекания при температуре 2000 °С, давлении 30–60 МПа и времени выдержки при заданной температуре 5–10 минут. Был проведен качественный и количественный рентгенофазовый анализ, в рамках которого определено содержание основной фазы нитрида циркония и фазы диоксида циркония. В ходе работы установлено, что увеличение прикладываемого при консолидации давления и времени выдержки способствует лучшему уплотнению и снижению пористости образцов с 8,52 до 2,72 %. Было установлено, что со снижением пористости модуль упругости увеличивался в интервале от 320 до 378 ГПа, а твердость от 7,3 до 10,4 ГПа. При этом экстраполированием данных было установлено, что беспористые образцы нитрида циркония будут иметь модуль упругости 395 ГПа, а твердость по Мартенсу 11,56 ГПа. Для исследуемых образцов были определены критические коэффициенты интенсивностей напряжений. Установлено, что при пористости меньше 5 % критический коэффициент интенсивности напряжений нитрида циркония, консолидированного методом искрового плазменного спекания, имеет значения не ниже 4 МПа·м^{1/2}.

Ключевые слова: нитрид циркония, керамика, искровое плазменное спекание, индентирование, пористость

Для цитирования: Кузьменко Е.Д., Матренин С.В., Насырбаев А.Р. Физико-механические свойства керамики на основе ZrN-ZrO₂, полученной методом искрового плазменного спекания // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 166–173. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4614

UDC 620.171.2
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4614

Physical and mechanical properties of ceramics based on ZrN-ZrO₂ obtained by spark plasma sintering method

E.D. Kuzmenko✉, S.V. Matrenin, A.R. Nassyrbayev

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉kuzmenko70egor@yandex.ru

Abstract. Relevance. Increasing the service life of mining tools is an important task in the development of geology associated with the investigation of new ceramic materials for functional purposes. The ability to reduce wear and thermal and chemical effects of rocks on the working elements of mining equipment determines the vector of development of the use of super-hard, high-strength and refractory ceramics. The task is to increase the fracture toughness of the materials used to solve the problem of maintaining the operability of equipment under conditions of critical deformations. To accomplish this task, it is necessary to study the patterns of consolidation of ceramic materials and search for the optimal combination of consolidation parameters to achieve improved physical and mechanical properties. **Aim.** To develop a method for producing high-density durable ceramics based on commercially available zirconium nitride powders using spark plasma sintering under vacuum conditions, to study the phase composition and physical and mechanical properties of the resulting samples. **Methods.** X-ray phase analysis of the studied samples, nanoindentation, microscopic analysis. **Results and conclusion.** The authors have studied the physical and mechanical properties of zirconium nitride consolidated by spark plasma sintering at 2000°C, a pressure of 30–60 MPa and holding time at a given temperature of 5–10 minutes. Qualitative and quantitative X-ray phase analysis was carried out, within which the content of the main phase of zirconium nitride and zirconium dioxide phase was determined. It was found that an increase in the pressure applied during consolidation and holding time contributes to better compaction and a decrease in the porosity of the samples from 8.52 to 2.72%. It was found that with a decrease in porosity, the elastic modulus increased in the range from 320 to 378 GPa, and the hardness from 7.3 to 10.4 GPa. At the same time, by extrapolating the data, it was established that non-porous zirconium nitride samples will have an elastic modulus of 394 GPa and a martens hardness of 11.56 GPa. For the samples under study, critical stress intensity factors were determined. It was established that at a porosity of less than 5%, the critical stress intensity factor of zirconium nitride consolidated by spark plasma sintering has values of at least $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Keywords: zirconium nitride, ceramics, spark plasma sintering, indentation, porosity

For citation: Kuzmenko E.D., Matrenin S.V., Nassyrbayev A.R. Physical and mechanical properties of ceramics based on ZrN-ZrO_2 obtained by spark plasma sintering method. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 166–173. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4614

Введение

Горный инструмент предназначен для оснащения исполнительных органов проходческих и очистных комбайнов. Влияние устойчивости данной части горных машин к механическому абразивному воздействию напрямую влияет на производительность и в значительной степени обуславливает качество получаемой продукции. Воздействие на горный инструмент возрастает при увеличении скорости резания и подачи комбайна, вызывая критические нагрузки на режущей кромке и её значительный износ. При этом при скоростях более 1,5 м/с достигаются критические температуры для твердых сплавов, вызывающие снижение твердости и, как следствие, нелинейное увеличение абразивного воздействия на инструмент [1]. Для решения данной проблемы актуально применять керамические материалы. Керамические материалы, как и твердые сплавы, производятся методами порошковой металлургии, обеспечивающими схожие способы получения инструмента. Перспективными материалами в классе инструментальных керамик являются соединения переходных металлов с азотом – нитриды. В ряду соединений ZrN-TiN-HfN выделяется нитрид циркония в связи с его высокой температурой плавления 2955 °С, значительной твердостью и стойкостью к агрессивным химическим средам [2]. Нитрид циркония имеет высокую электропроводность, что обеспечивает возможность его консолидации методом искрового плазменного спекания [3]. В литературе имеются данные о преимуществах различных методов консоли-

дации и их влиянии на плотность и прочность спекаемых образцов [4–8]. Одним из наиболее перспективных методов консолидации, обеспечивающих малую пористость образцов, является искровое плазменное спекание (ИПС).

ИПС в последние два десятилетия вызвало огромный интерес со стороны исследователей и инженеров, так что сейчас трудно представить развитие современного материаловедения без преимуществ, предлагаемых этим методом. ИПС использует комбинацию одноосного давления и импульсного постоянного тока для нагрева и спекания образца порошка, помещенного в матрицу, обычно изготовленную из графита [9]. Когда порошки, спрессованные в пресс-форме, являются проводящими, ток проходит непосредственно через образец и быстро нагревает материал. Непроводящие материалы обычно нагреваются за счет теплопроводности стенок матрицы. Роль импульсов включения-выключения заключается в создании расплавленных зон на межчастичных контактах, постоянно перемещающихся внутри образца во время цикла спекания.

Спекание проводится в вакууме, защищающем материалы от окисления и одновременно обеспечивающем процессы химического восстановления. Основным преимуществом метода ИПС перед традиционным спеканием без давления и горячим прессованием является возможность сокращения времени уплотнения, снижения температуры спекания и получения практически полностью плотных или полностью плотных материалов с ограниченным ростом зерна.

О высокой активности исследований в области ИПС в различных лабораториях свидетельствуют обзоры и научные статьи, в которых обсуждаются особенности и механизмы процесса [10–15].

Обеспечение высокой плотности консолидированных образцов ведет к улучшению механических свойств, в силу того, что остаточная микропористость выступает в роли концентратора внутренних напряжений и центров зарождения хрупких трещин, ограничивающих возможности повышения эксплуатационных характеристик инструмента.

Цель исследования – разработать метод получения высокоплотной прочной керамики на основе коммерчески доступных порошков нитрида циркония с применением искрового плазменного спекания в условиях вакуума, исследовать фазовый состав и физико-механические свойства полученных образцов с установлением зависимости механических свойств от достигаемой пористости образцов.

Объекты и методика исследования

Коммерчески доступный порошок нитрида циркония был консолидирован методом ИПС в графитовых матрицах с диаметром 12,7 мм при скорости нагрева при следующих прикладываемых давлениях, температур спекания и времени выдержки при заданной температуре в условиях высокого вакуума:

- при давлении 30 МПа, температуре 2000 °С, времени выдержки 5 минут;
- при давлении 30 МПа, температуре 2000 °С, времени выдержки 10 минут;
- при давлении 60 МПа, температуре 2000 °С, времени выдержки 5 минут;
- при давлении 60 МПа, температуре 2000 °С, времени выдержки 10 минут.

Консолидированные образцы полировались на алмазном диске. Подготовленная поверхность образцов необходима для проведения дальнейшего рентгенофазового анализа, индентирования, микроскопического исследования наведенных трещин.

Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов выполнялся на приборе Shimadzu. Расшифровка пиков дифрактограмм осуществлялась в программе PowderCell 2.4 с использованием карточек из базы данных Search Match. Индентирование выполнялось на приборе NanoIndenter G200. Методика измерений реализована по способу установления нагрузки и дальнейшего измерения вызываемого ею перемещения индентора. При индентировании были установлены твердости исследуемых образцов по Мартенсу и модули упругости. Нагрузка на индентор составила 500 мН, время приложения испытательной нагрузки 30 секунд, время выдержки под нагрузкой 10 секунд. Для определения трещиностойкости применялась зависимость Маршалла–Эванса [16]:

$$K_{IC} = 0,036 \cdot E^{0,4} \cdot P^{0,6} \cdot a^{-0,7} \cdot (c/a)^{-1,5}.$$

Трещины Палмквиста были получены на приборе ПМТ-3 при усилии 2 Ньютона. Измерение осуществлялось по схеме (рис. 1).

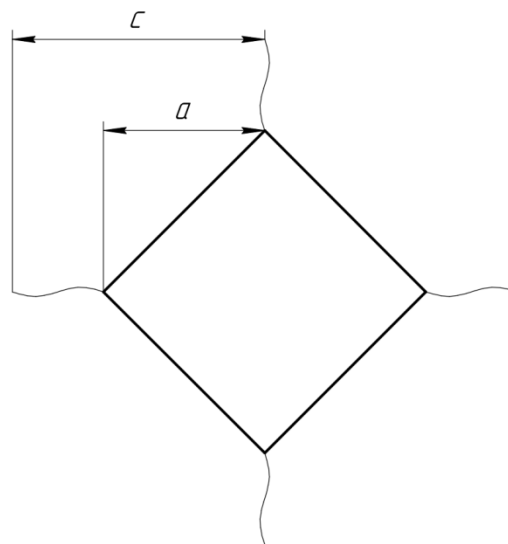


Рис. 1. Схема измерения наведенных трещин: c – длина наведенной трещины; a – половина диаметра отпечатка Виккерса

Fig. 1. Scheme for measuring induced cracks: c – length of induced crack; a – half the diameter of the Vickers imprint

Пористость образцов определялась с использованием установленных истинной и кажущейся плотностей. Истинная плотность рассчитывается по правилу аддитивности [17]:

$$\rho_c = \frac{100\rho_1\rho_2 \dots \rho_n}{P_1\rho_2\rho_3 \dots \rho_n + P_2\rho_1\rho_3 \dots \rho_n + P_n\rho_1\rho_2\rho_3 \dots \rho_{n-1}},$$

где $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \dots, \rho_n$ – плотность компонентов в беспористом состоянии, г/см³; $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$ – процентное (по массе) содержание компонентов в смеси.

Результаты исследования и их обсуждение

Качественный рентгенофазовый анализ показал, что исследуемые консолидированные образцы, как и исходный порошок, содержали нитрид и диоксид циркония (рис. 2).

При проведении количественного рентгенофазового анализа по отношению высот интенсивностей дифракционных максимумов было установлено, что содержание остаточной оксидной фазы в матрице нитрида циркония для консолидируемых образцов увеличивается по сравнению с исходным порошком нитрида циркония, что свидетельствует об окислении в процессе консолидации. В ходе количественного рентгенофазового анализа было

установлено, что содержание диоксида циркония в исследуемых образцах находится в пределах от 5,7 до 11,8 % (таблица).

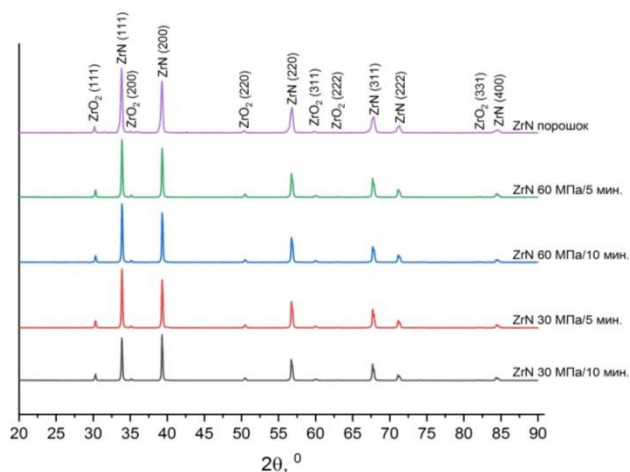


Рис. 2. Дифрактограммы исследуемых образцов и исходного порошка

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the studied samples and the original powder

Таблица. Количественный рентгенофазовый анализ

Table. Quantitative X-ray phase analysis

Давление, МПа Pressure, MPa	Выдержка при заданной температуре, мин. Holding time at a given temperature, min.	Содержание Content, %	
		ZrN	ZrO ₂
ZrN порошок/ZrN powder		94,3	5,7
ZrN 60	5	90,3	9,7
ZrN 60	10	92,8	7,2
ZrN 30	5	90,1	9,9
ZrN 30	10	88,2	11,8

С использованием прибора NanoIndenter G200 были определены механические свойства образцов: модуль упругости и твердость по Мартенсу. Для определения модулей упругости исследуемых образцов программное обеспечение NanoIndenter G200 анализирует кривую нагружения образца, а именно часть кривой, соответствующей снятию нагрузки. Кривые нагружения исследуемых образцов представлены на рис. 3.

Среди полученных кривых нагружения наибольшим углом наклона обладает кривая нагружения, построенная при индентировании образца, консолидированного при давлении 60 МПа с выдержкой 10 минут при заданной температуре 2000 °С. Это свидетельствует о наибольшем модуле упругости среди исследуемых образцов. При этом также для данного образца характерна наименьшая глубина индентирования, что свидетельствует и о его наибольшей твердости.

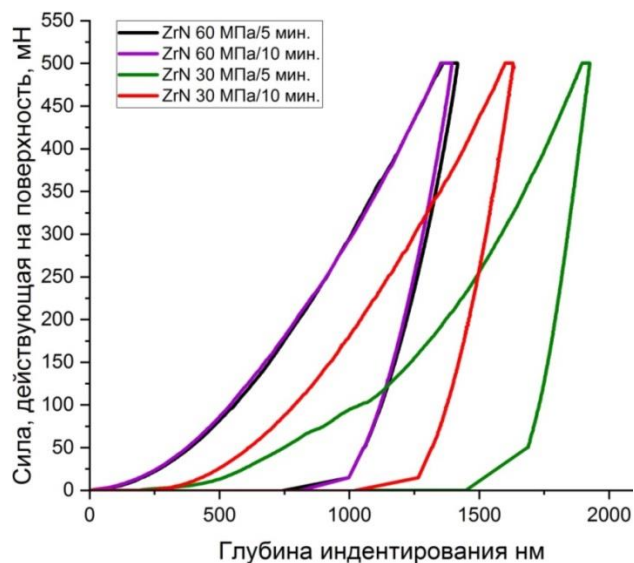


Рис. 3. Кривая нагружения исследуемых образцов

Fig. 3. Loading curve of the samples under study

Для исследуемых образцов были получены следующие данные значений модулей упругости (рис. 4). Отклонение данных при измерении модуля упругости связано с попаданием индентора в поры, имеющиеся на исследуемой поверхности образцов.

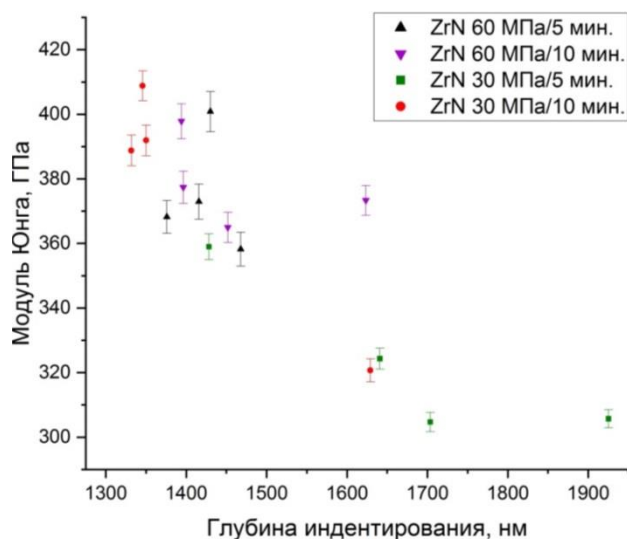


Рис. 4. Модули упругости исследуемых образцов

Fig. 4. Elastic moduli of the studied samples

Были определены плотности спеченных образцов в компактном состоянии (кажущиеся плотности) с использованием базовых физических параметров образцов: массы и плотности. Истинная плотность нитрида циркония в беспористом состоянии установлена по литературным данным [18]:

$$\rho_{\text{ZrN}} = 7,09 \text{ g/cm}^3.$$

На основании установленных плотностей были определены относительные пористости исследуемых образцов (рис. 5).

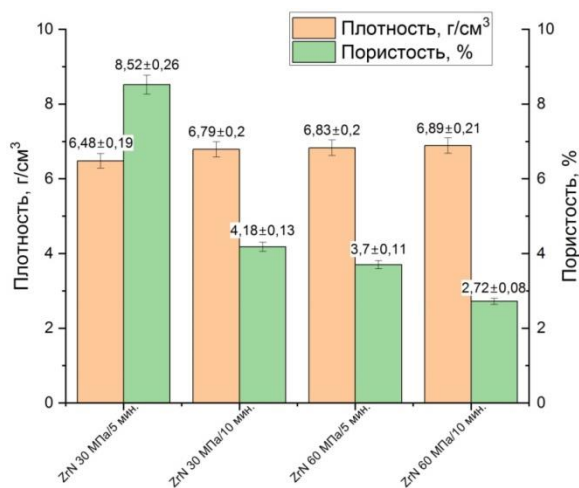


Рис. 5. Кажущаяся плотность и пористость исследуемых образцов, %

Fig. 5. Apparent density and porosity of the studied samples, %

Было установлено, что с увеличением времени и прикладываемого давления плотность образцов возрастает, пористость снижается, что, согласно [1], должно положительно сказаться на механических свойствах исследуемых образцов в силу снижения внутренних напряжений.

Зависимость твердости от пористости показана на рис. 6.

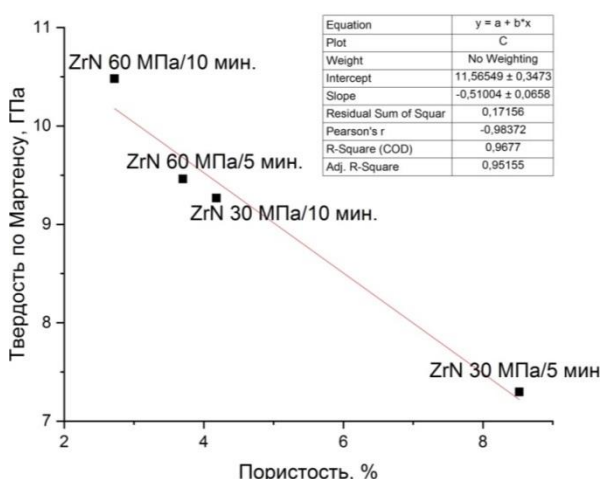


Рис. 6. Зависимость твердости от пористости

Fig. 6. Dependence of hardness on porosity

Было установлено, что при снижении пористости достигается наибольшая твердость. Наблюда-

ется прямо пропорциональная зависимость твердость–пористость. Для исследуемых образцов значения твердости находились в интервале от 7,3 ГПа до 10,4 ГПа. При экстраполировании данных было установлено, что беспористый образец будет иметь твердость по Мартенсу 11,56 ГПа.

Зависимость модуля упругости от пористости показана на рис. 7.

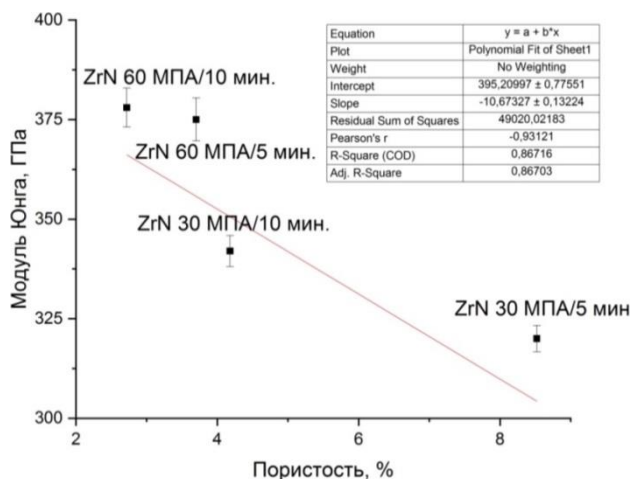


Рис. 7. Зависимость модуля Юнга от пористости

Fig. 7. Dependence of Young's modulus on porosity

Также было установлено, что при снижении пористости достигается наибольший модуль Юнга. Наблюдается прямо пропорциональная зависимость модуль Юнга – пористость. Для исследуемых образцов значения модуля Юнга находились в интервале от 320 до 378 ГПа. При экстраполировании данных было установлено, что беспористый образец будет иметь модуль Юнга 395 ГПа.

Для определения параметров вязкости разрушения исследуемых образцов был применен метод индентирования. Изображение наведенной трещины на исследуемом образце представлено на рис. 8.

При индентировании пирамиды Виккерса с усилием 2 Ньютона были наведены радиальные трещины.

С использованием полученных данных были определены количественные показатели трещиностойкости – критические коэффициенты интенсивности напряжений. Зависимость критического коэффициента интенсивности напряжений от пористости показана на рис. 9.

Было установлено, что при снижении пористости критический коэффициент интенсивности напряжений достигает 4,13 МПа·м^{1/2}, при этом полученные параметры трещиностойкости выходят на данный уровень при пористости меньше 5 %, и незначительно снижается для наиболее плотного образца до 3,97 МПа·м^{1/2}. С учетом установленной

погрешности следует отметить достижение плато в данном интервале плотностей, следовательно, для беспористого образца критический коэффициент интенсивности напряжений также должен составить $4,13 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

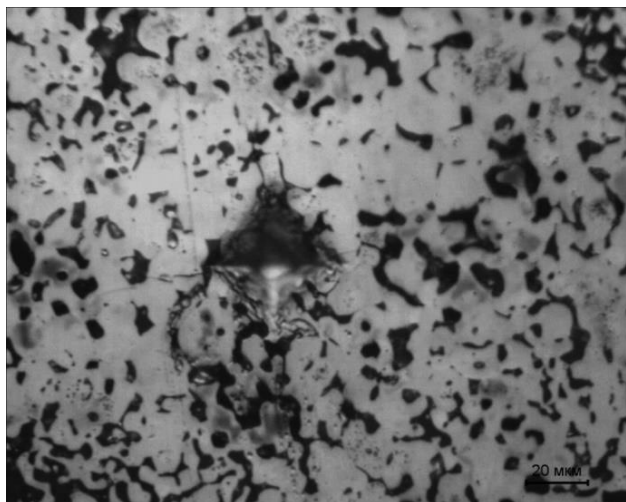


Рис. 8. Отпечаток индентора на поверхности образца при нагрузке 200 г

Fig. 8. Indenter imprint on the sample surface at a load of 200 g

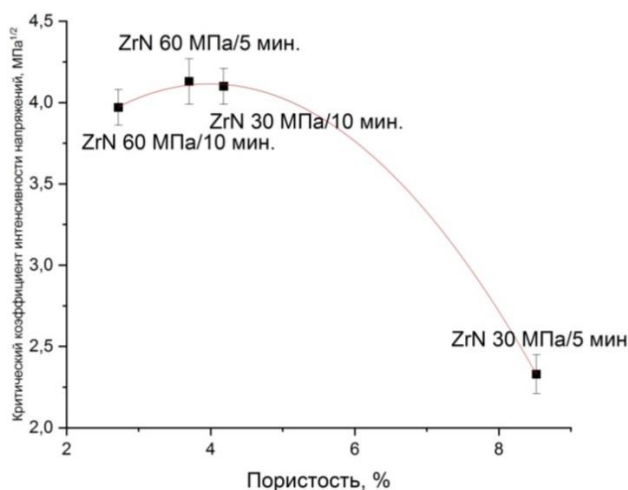


Рис. 9. Зависимость критического коэффициента интенсивности напряжений от пористости

Fig. 9. Dependence of the critical stress intensity factor on porosity

Заключение

В ходе исследования было установлено, что содержание остаточной оксидной фазы в матрице нитрида циркония для консолидируемых образцов увеличивается по сравнению с исходным порошком нитрида циркония, что свидетельствует об окислении в процессе консолидации, однако пори-

стость оказывает большее влияние на достигаемые механические свойства по сравнению с влиянием содержания оксидной фазы. Снижение пористости материала обусловлено увеличением прикладываемого при консолидации давления и времени выдержки, способствующих лучшему уплотнению образцов. Так, при применяемых в работе давлении и временем выдержки пористость исследуемых образцов снижается с 8,52 до 2,72 %. При этом с уменьшением пористости образцов возрастают их механические свойства, такие как модуль Юнга и твердость. Показано, что с уменьшением пористости модуль упругости увеличивался в интервале от 320 до 378 ГПа, а твердость – от 7,3 до 10,4 ГПа. При этом с экстраполированием данных было установлено, что беспористые образцы нитрида циркония будут иметь модуль упругости 395 ГПа, а твердость по Мартенсу – 11,56 ГПа. Для исследуемых образцов были определены критические коэффициенты интенсивностей напряжений. Установлено, что при пористости меньше 5 % критический коэффициент интенсивности напряжений нитрида циркония, консолидированного методом искрового плазменного спекания, не ниже $4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Полученные данные механических свойств керамики подтверждаются рядом научных исследований по смежным тематикам. В исследованиях ученых N. Alexandre и M. Desmaison-Brut были определены модули Юнга керамики на основе нитрида циркония, полученной методом горячего изостатического прессования при давлении 195 МПа и температуре 2223 К. Измерения модуля упругости в данной статье были проведены с учетом зависимости данного параметра от пористости. Образцы с малой пористостью (1 %) имели модуль Юнга 390 ГПа, уменьшающийся до 290 ГПа с увеличением пористости (8 %) [19].

J. Adachi с соавторами измеряли модули упругости для нитрида циркония, спекленного методом искрового плазменного спекания. Авторы наблюдали схожую картину, для образца с пористостью 8 % модуль упругости составил 288 ГПа, который уменьшился до 156 ГПа при возрастании пористости до 18 %. При этом Adachi с соавторами также уделяли внимание зависимости твердости от пористости. Для образца с пористостью 8 % твердость составила 10 ГПа, которая уменьшилась до 5 ГПа при возрастании пористости до 18 % [20].

A. Eskandariyun с соавторами наблюдали увеличение твердости образцов нитрида циркония, спекленных методом мгновенного спекания (метод близок к искровому плазменному спеканию) с увеличением времени выдержки образцов. Авторы зафиксировали увеличение твердости до 9,8 ГПа [3].

В проведенной работе по сравнению с представленными исследованиями у образцов нитрида

циркония достигнуты большие твердости, что положительно отразится при введении данной технологии в промышленное использование при производстве горного инструмента.

Увеличение прикладываемого давления и времени выдержки при заданной температуре 2000 °C

при консолидации методом искрового плазменного спекания нитрида циркония вызывает снижение пористости образцов до 2,72 %, увеличение твердости по Мартенсу – до 10,4 ГПа, модуля упругости – до 378 ГПа, критического коэффициента интенсивности напряжений – до 4,13 МПа·м^{1/2}.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурков П.В., Бурков В.П. Исследование влияние технологии изготовления твердосплавных вставок на качество горного инструмента // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2010. – Т. 3. – № 12. – С. 125–130.
2. Reactive laser synthesis of ultra-high-temperature ceramics HfC, ZrC, TiC, HfN, ZrN, and TiN for additive manufacturing / A.B. Peters, C. Wang, D. Zhang, A. Hernandez, D.C. Nagle, T. Mueller, J.B. Spicer // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – № 7. – P. 11204–11229.
3. Effects of processing conditions on flash sintering of commercial ZrN / A. Eskandariyun, S. Das, D. Dubois, K. Saeedian, A. Durygin, V. Drozd, Z. Cheng // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2024. – Vol. 107 – P. 3735–3750.
4. Almeida T.F., Gonçalves M.P., Kiminami R.H. Microstructure and dielectric properties of hexagonal boron nitride prepared by hot pressing (uniaxial and isostatic) and by spark plasma sintering // *Advances in Applied Ceramics*. – 2020. – Vol. 119. – № 1. – P. 41–48.
5. Extremely hard and tough high entropy nitride ceramics / D. Moskovskikh, S. Vorotilo, V. Buinevich, A. Sedegov, K. Kuskov, A. Khort, A. Mukasyan // *Scientific reports*. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 19874.
6. Liang A., Liu C., Brancio P.S. Hot-press sintering of aluminum nitride nanoceramics // *Physical Review Materials*. – 2021. – Vol. 5. – № 9. – P. 096001.
7. Electron microscopy study of ZrB₂-SiC-AlN composites: hot-pressing vs. pressureless sintering / C. Xia, S.A. Delbari, Z. Ahmadi, M.S. Asl, M.G. Kakroudi, Q. van Le, M. Shokouhimehr // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – № 18. – P. 29334–29338.
8. Physical, mechanical and microstructural characterization of TiC-ZrN ceramics / T.P. Nguyen, Y. Pazhouhanfar, S.A. Delbari, A.S. Namini, A. Babapoor, Y. Mohammadpourderakhshi, M.S. Asl // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – № 14. – P. 22154–22163.
9. Tokita M. Progress of spark plasma sintering (SPS) method, systems, ceramics applications and industrialization // *Ceramics*. – 2021. – Vol. 4. – № 2. – С. 160–198.
10. Review of flash sintering with strong electric field / H. Zhou, X. Li, Y. Zhu, J. Liu, A. Wu, G. Ma, L. Wang // *High Voltage*. – 2022. – Vol. 7. – № 1. – P. 1–11.
11. Stuer M., Bowen P., Zhao Z. Spark plasma sintering of ceramics: from modeling to practice // *Ceramics*. – 2020. – Vol. 3. – № 4. – P. 476–493.
12. Munir Z.A., Ohyanagi M. Perspectives on the spark plasma sintering process // *Journal of Materials Science*. – 2021. – Vol. 56. – № 1. – P. 1–15.
13. Investigation of consolidation mechanisms induced by applied electric/electromagnetic fields during the early stages of spark plasma sintering / A. Aliouat, G. Antou, N. Pradeilles, V. Rat, A. Maitre // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Vol. 963. – P. 171276.
14. Tan H., Zhang H., Salamon D. Densification behavior and mechanical properties of nano-alumina ceramics prepared by Spark Plasma Sintering with pressure applied at different sintering stages // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48. – № 20. – P. 30224–30228.
15. Markov A.A. Model of SPS two-stadium synthesis and densification reactor applied for ultrafine zirconium nitride powder // *Materials Science Forum*. – 2023. – Vol. 1085. – P. 113–118.
16. Moradkhani A., Panahizadeh V., Hoseinpour M. Indentation fracture resistance of brittle materials using irregular cracks: a review // *Heliyon*. – 2023. – Vol. 9. – № 9. – 12 p.
17. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 75 с.
18. Самсонов Г.В., Виноцкий И.М. Тугоплавкие соединения: справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
19. Mechanical properties of hot isostatically pressed zirconium nitride materials / N. Alexandre, M. Desmaison-Brut, F. Valin, M. Boncoeur // *Journal of materials science*. – 1993. – Vol. 28. – P. 2385–2390.
20. Effect of porosity on thermal and electrical properties of polycrystalline bulk ZrN prepared by spark plasma sintering / J. Adachi, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka // *Journal of alloys and compounds*. – 2007. – Vol. 432. – № 2. – P. 7–10.

Информация об авторах

Егор Дмитриевич Кузьменко, магистрант Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. kuzmenko70egor@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0006-7995-9776>

Сергей Вениаминович Матренин, кандидат технических наук, доцент отделения материаловедения в машиностроении Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. vms@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2188-8120>

Артур Ринатович Насырбаев, ассистент Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. arn1@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4761-8863>

Поступила в редакцию: 20.03.2024

Поступила после рецензирования: 05.06.2024

Принята к публикации: 14.06.2024

REFERENCES

1. Burkov P.V., Burkov V.P. Study of the influence of the technology for manufacturing carbide inserts on the quality of mining tools. *Mining Information and Analytical Bulletin (scientific and technical journal)*, 2010, vol. 3 (12), pp. 125–130.
2. Peters A.B., Wang C., Zhang D., Hernandez A., Nagle D.C., Mueller T., Spicer J.B. Reactive laser synthesis of ultra-high-temperature ceramics HfC, ZrC, TiC, HfN, ZrN, and TiN for additive manufacturing. *Ceramics International*, 2023, vol. 49 (7), pp. 11204–11229.
3. Eskandariyun A., Das S., Dubois D., Saeedian K., Durygin A., Drozd V., Cheng Z. Effects of processing conditions on flash sintering of commercial ZrN. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, vol. 107, pp. 3735–3750.
4. Almeida T.F., Gonçalves M.P., Kiminami R.H. Microstructure and dielectric properties of hexagonal boron nitride prepared by hot pressing (uniaxial and isostatic) and by spark plasma sintering. *Advances in Applied Ceramics*, 2020, vol. 119 (1), pp. 41–48.
5. Moskovskikh D., Vorotilo S., Buinevich V., Sedegov A., Kuskov K., Khort A., Mukasyan A. Extremely hard and tough high entropy nitride ceramics. *Scientific reports*, 2020, vol. 10 (1), 19874.
6. Liang A., Liu C., Brancio P.S. Hot-press sintering of aluminum nitride nanoceramics. *Physical Review Materials*, 2021, vol. 5 (9), 096001.
7. Xia C., Delbari S.A., Ahmadi Z., Asl M.S., Kakroudi M.G., Van Le Q., Shokouhimehr M. Electron microscopy study of ZrB₂-SiC-AlN composites: hot-pressing vs. pressureless sintering. *Ceramics International*, 2020, vol. 46 (18), pp. 29334–29338.
8. Nguyen T.P., Pazhouhanfar Y., Delbari S.A., Namini A.S., Babapoor A., Mohammadpourderakhshi Y., Asl M.S. Physical, mechanical and microstructural characterization of TiC-ZrN ceramics. *Ceramics International*, 2020, vol. 46 (14), pp. 22154–22163.
9. Tokita M. Progress of spark plasma sintering (SPS) method, systems, ceramics applications and industrialization. *Ceramics*, 2021, vol. 4 (2), pp. 160–198.
10. Zhou H., Li X., Zhu Y., Liu J., Wu A., Ma G., Wang L. Review of flash sintering with strong electric field. *High Voltage*, 2022, vol. 7 (1), pp. 1–11.
11. Stuer M., Bowen P., Zhao Z. Spark plasma sintering of ceramics: from modeling to practice. *Ceramics*, 2020, vol. 3 (4), pp. 476–493.
12. Munir Z.A., Ohyanagi M. Perspectives on the spark plasma sintering process. *Journal of Materials Science*, 2021, vol. 56 (1), pp. 1–15.
13. Aliouat A., Antou G., Pradeilles N., Rat V., Maitre A. Investigation of consolidation mechanisms induced by applied electric/electromagnetic fields during the early stages of spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, vol. 963, 171276.
14. Tan H., Zhang H., Salamon D. Densification behavior and mechanical properties of nano-alumina ceramics prepared by Spark Plasma Sintering with pressure applied at different sintering stages. *Ceramics International*, 2022, vol. 48 (20), pp. 30224–30228.
15. Markov A. A. Model of SPS two-stadium synthesis and densification reactor applied for ultrafine zirconium nitride powder. *Materials Science Forum*, 2023, vol. 1085, pp. 113–118.
16. Moradkhani A., Panahizadeh V., Hoseinpour M. Indentation fracture resistance of brittle materials using irregular cracks: a review. *Heliyon*, 2023, vol. 9 (9), 12 p.
17. Matrenin S.V., Slosman A.I. *Technical ceramics*. Tomsk, TPU Publ. house, 2004. 75 p. (In Russ.)
18. Samsonov G.V., Vinitsky I.M. *Refractory compounds: a reference book*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 560 p. (In Russ.)
19. Alexandre N., Desmaison-Brut M., Valin F., Boncoeur M. Mechanical properties of hot isostatically pressed zirconium nitride materials. *Journal of materials science*, 1993, vol. 28, pp. 2385–2390.
20. Adachi J., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S. Effect of porosity on thermal and electrical properties of polycrystalline bulk ZrN prepared by spark plasma sintering. *Journal of alloys and compounds*, 2007, vol. 432 (2), pp. 7–10.

Information about the authors

Egor D. Kuzmenko, Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. kuzmenko70egor@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0006-7995-9776>

Sergey V. Matrenin, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. vm-s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2188-8120>

Artur R. Nassyrbayev, Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. arn1@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4761-8863>

Received: 20.03.2024

Revised: 05.06.2024

Accepted: 14.06.2024

УДК 004.94; 532.5
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4343
Шифр специальности ВАК: 1.1.9

Численное моделирование нестационарного режима работы установки погружного горения

В.А. Демин¹, А.В. Костыря²✉

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия, г. Пермь

² Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия, г. Пермь

✉ avkostyrja@pstu.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена необходимостью выпаривания больших количеств рассолов на предприятиях калийной промышленности. Выпаривание рассолов в поверхностных выпарных аппаратах затруднено вследствие инкрустации теплообменных поверхностей осадками солей. Поэтому такое выпаривание целесообразнее всего осуществлять в аппаратах погружного горения, так как они не содержат теплопередающих поверхностей. Однако и в этом типе аппаратов возможно возникновение неисправностей из-за неуправляемого осаждения твёрдой фазы. В настоящий момент динамика твёрдой фазы в аппаратах погружного горения слабо изучена. Данное исследование является частью научной программы, направленной на всестороннее рассмотрение закономерностей движения твёрдых частиц в аппаратах с погружным горением. *Цель:* изучить гидродинамические процессы в установке погружного горения в промежутки времени, соответствующий началу её работы; описать закономерности движения твёрдой фазы в зависимости от времени. *Объект:* лабораторная установка погружного горения. Проанализирована упрощенная модель теплового режима работы без последующего перехода жидкой фазы в пар. *Методы:* численный эксперимент. При моделировании применялся гибридный метод конечных объёмов в сочетании с технологией метода конечных элементов. Многофазная система рассматривалась как две сосуществующих подсистемы: газ–жидкость и жидкость–твёрдые частицы. *Результаты.* Рассмотрен конечный временной интервал работы установки. Обнаружено, что за рассматриваемое время достигается стационарный режим осаждения твёрдых частиц. Обнаружены осцилляции скорости потока жидкости, приводящие к колебаниям массового расхода твёрдых частиц на дне установки. Обнаружено, что схожую форму колебаний имеют скорость на кончике струи дымовых газов, вырывающейся из сопла горелки, а также давление на срезе сопла. Обоснована гипотеза об определяющем влиянии неустойчивости струйного движения дымовых газов на осцилляционное поведение всей гидродинамической системы.

Ключевые слова: погружное горение, численное моделирование, нестационарный режим, трёхфазный поток, газ–жидкость–твёрдые частицы, осаждение

Для цитирования: Демин В.А., Костыря А.В. Численное моделирование нестационарного режима работы установки погружного горения // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 174–184. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4343

UDC 004.94; 532.5
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4343

Numerical simulation of non-stationary regime of a submerged combustion setup operation

V.A. Demin¹, A.V. Kostyrya²✉

¹ Perm State National Research University, Perm, Russian Federation

² Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

✉ AVKostyrja@pstu.ru

Abstract. Relevance. The need to evaporate large quantities of brines at potash industry enterprises. Evaporation of brines in surface evaporators is difficult due to the encrustation of heat exchange surfaces by salt deposits. Therefore, such evaporation is most expedient to be carried out in submerged combustion apparatuses, since they do not contain heat-transmitting surfaces. However, in this type of apparatus, malfunctions may occur due to uncontrolled solid phase deposition. At the moment, the dynamics of the solid phase in submerged combustion devices is poorly studied. This study is part of a scientific program aimed at a comprehensive review of the laws of motion of solid particles in submerged combustion apparatuses. **Aim.** To study the hydrodynamic processes in the submerged combustion setup in the time interval corresponding to the beginning of its operation; describe the patterns of solid phase motion as a function of time. **Object.** Laboratory setup of submerged combustion. A simplified model of the thermal mode of operation without the subsequent transition of the liquid phase to steam is analyzed. **Methods.** The study was conducted by numerical experiment. The hybrid finite volume method was used in simulation in combination with the technology of the finite element method. The multiphase system was considered as two coexisting subsystems: gas–liquid and liquid–solid. **Results.** The paper considers the final time interval of the setup operation. It is found that during the time under consideration, a stationary mode of solid particle deposition is achieved. The authors have detected liquid flow velocity oscillations, leading to fluctuations in the mass flow rate of solid particles at the bottom of the setup. It was found that the velocity at the tip of the flue gas jet escaping from the burner nozzle, as well as the pressure at the nozzle section, have a similar form of oscillation. The authors substantiated the hypothesis about the determining influence of the instability of the jet movement of flue gases on the oscillatory behavior of the entire hydrodynamic system.

Keywords: submerged combustion, numerical modeling, unsteady mode, three-phase flow, gas–liquid–solid, sedimentation

For citation: Demin V.A., Kostyrya A.V. Numerical simulation of non-stationary regime of a submerged combustion setup operation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 174–184. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4343

Введение

Аппараты погружного горения (АПГ) представляют собой теплотехнические устройства для прямого нагрева и выпаривания растворов. Нагрев раствора происходит при его непосредственном контакте со струей горячих дымовых газов, образующейся в камере сгорания. Преимуществом такого способа нагрева является отсутствие теплопередающих поверхностей, на которых выпадают осадки солей [1]. При работе АПГ струя дымовых газов, контактируя с жидкостью, разбивается на пузырьки, которые барботируют через слой жидкости и отдают ей своё тепло. После выхода из барботажного слоя дымовые газы инвертируются в сплошную фазу и покидают аппарат через выхлопную трубу. Нагретая жидкая фаза переливается через порог, попадает в приёмную ёмкость и смешивается с новыми порциями жидкости, поступающими в АПГ. Жидкая фаза из приёмной ёмкости принудительно с помощью насоса подаётся в выпарную ёмкость, где происходит её нагрев и последующее выпаривание.

АПГ, как правило, используются для выпаривания загрязнённых жидкостей или концентрированных растворов солей, образующих в ходе технологического процесса осадок [1, 2]. Конкретными примерами применения могут служить выпаривание солевых шламов и выпаривание щелоков с получением товарной соли на предприятии «Уралкалий». При этом в аппарате неминуемо возникает твёрдая фаза, представленная мелкодисперсными частицами. Неуправляемое движение твёрдых частиц приводит к частым засорениям аппарата и, как следствие, к длительным простоям для его очистки.

Эта проблема может быть решена за счёт организации управляемого движения твёрдой фазы в аппарате [3]. Однако разработка мероприятий по организации движения частиц требует предварительного изучения закономерностей их осаждения в АПГ. Известны исследования осаждения твёрдых частиц в жидкости, однако они выполнены либо для двухфазных потоков [4, 5], либо для сред со специфическими свойствами [6, 7].

Для изучения погружного горения по заказу филиала ВНИИ Галургии (г. Санкт-Петербург) на предприятии «ТеплоЭнергоПром» (Пермский край, п.г.т. Полазна) была создана лабораторная установка, имитирующая АПГ. Принципиальная схема лабораторной установки представлена на рис. 1. Как и полноразмерный аппарат, установка снабжена погружной горелкой, создающей струю горячих дымовых газов. Под горелкой установлено отбойное устройство. Также присутствует вертикальная перегородка, разделяющая рабочий объём на две области. Причём перегородка допускает перетекание жидкости через неё, также как жидкость переливалась бы через порог в АПГ.

Кроме того, в месте смыкания перегородки с нижним днищем установки предусмотрено окно для протока жидкости. Математическое моделирование полноразмерного аппарата требует использования значительных вычислительных ресурсов, поэтому для отладки модели была выбрана именно лабораторная установка. Установка имеет сравнительно небольшие линейные размеры (2,2:1,4:1 м), что делает её моделирование методом конечных объёмов более экономичным, чем моделирование полноразмерного АПГ.

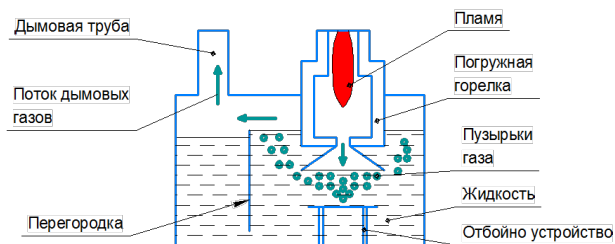


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки
Fig. 1. Schematic diagram of a laboratory setup

Известны работы по исследованию межфазного тепло- и массообмена твердых частиц и несущей жидкости [8, 9], однако они не затрагивают трёхфазных систем. Кроме того, стоит отметить работы по изучению конвективных течений жидкости в замкнутых объемах [10–12] с учетом сопряженного теплообмена с окружающей средой. Расчетная геометрия схожа по постановке с рассматриваемой в настоящем исследовании, однако отмеченные задачи являются в определенном смысле модельными, тогда как нами рассматривается реальная техническая система. Взаимодействие турбулентных потоков с твердыми препятствиями при градиентах скоростей близких к тем, что имеют место в реальном АПГ, численно рассматривается в [13, 14].

Ранее нами были исследованы законы движения (трехмерная структура и параметры) трёхфазного потока газ–жидкость–твёрдые частицы на примере лабораторной установки с погружным горением [3]. Также было проведено детальное изучение динамики твёрдой фазы [15]. Настоящая работа является продолжением указанной серии исследований и направлена на изучение нестационарного режима работы установки с переменным уровнем жидкости. Такой режим имеет место при глубоком упаривании растворов с удалением 60–70 % воды (по массе).

Постановка задачи и метод решения

В рассматриваемой многофазной системе несущей фазой является жидкость. Это обусловлено тем, что, во-первых, жидкость является сплошной средой, а во-вторых, её объёмная доля является наибольшей. В расчётной модели жидкость представлена водой. Дымовые газы диспергированы в жидкости в виде пузырьков. Так как применительно к АПГ вопрос о размерах пузырьков дымовых газов исследован недостаточно, принят их фиксированный диаметр 3 мм, по примеру работы [16] в соответствии с экспериментальными данными. Для целей моделирования дымовые газы были заменены на воздух, так как теплофизические свойства дымовых газов, полученных при сжигании природного газа с коэффициентом избытка воздуха, равным 1,65, близки к свойствам чистого воздуха.

Твёрдая фаза представлена частицами хлорида калия диаметром 0,24 мм. Такой размер частиц соответствует среднему диаметру флотационного продукта на втором и третьем Березниковских калийных производственных рудоуправлениях предприятия «Уралкалий».

Адекватная физико-математическая модель была построена в ходе исследования [3] и учитывает взаимодействия жидкость–газ и жидкость–твёрдые частицы отдельно. Так как эффекты флотации не являются определяющими при работе АПГ, пренебрежение взаимодействием газ–твёрдые частицы считаем оправданным. Взаимодействие газовой и жидкой фаз моделировалось с помощью подхода «Эйлер–Эйлер» (Eulerian-Eulerian multiphase model) [16, 17], движение твёрдых частиц – с помощью подхода «Эйлер–Лагранж» (Lagrangian particle tracking model) [18]. Преимуществом «Эйлер–Лагранж» подхода является возможность построить траектории частиц от момента зарождения до момента их осаждения на поверхность или вынужденного самоуничтожения по причине ограниченности вычислительных ресурсов в отношении допустимой длины траектории частиц. Также в модель были заложены уравнения турбулентного движения, так как струя горячих дымовых газов в момент выхода из сопла горелки имеет скорость порядка 100 м/с и может вызывать значительные турбулентные пульсации в зоне контакта с жидкостью. В то же время в зонах, удалённых от горелки, особенно за вертикальной перегородкой, течение потока может оставаться ламинарным. Таким образом, для корректного моделирования течений необходима модель турбулентности, обеспечивающая надёжные результаты как при высоких, так и при низких числах Рейнольдса. Этому требованию отвечает модель RNG k-ε (с ренормализованными группами) [16].

Описанная модель дала предварительные результаты, хорошо согласующиеся как с ранее известными данными по структуре потоков в АПГ, так и с опытными данными, полученными на лабораторной установке [3]. Модель построена на основе исследования по обратному псевдооживленному слою, индуцированному пузырьками [16], который представляет собой близкий к АПГ расчётный случай. В указанном исследовании авторы, сравнив численные и опытные данные, пришли к заключению о хорошем согласии физико-математической модели и эксперимента.

На рис. 2 представлена расчётная схема, использованная в настоящем исследовании. Так как процесс горения топлива не является предметом рассмотрения, горелка, как отдельный элемент, в схеме отсутствует. Собственно говоря, интерес представляет лишь поток дымовых газов.

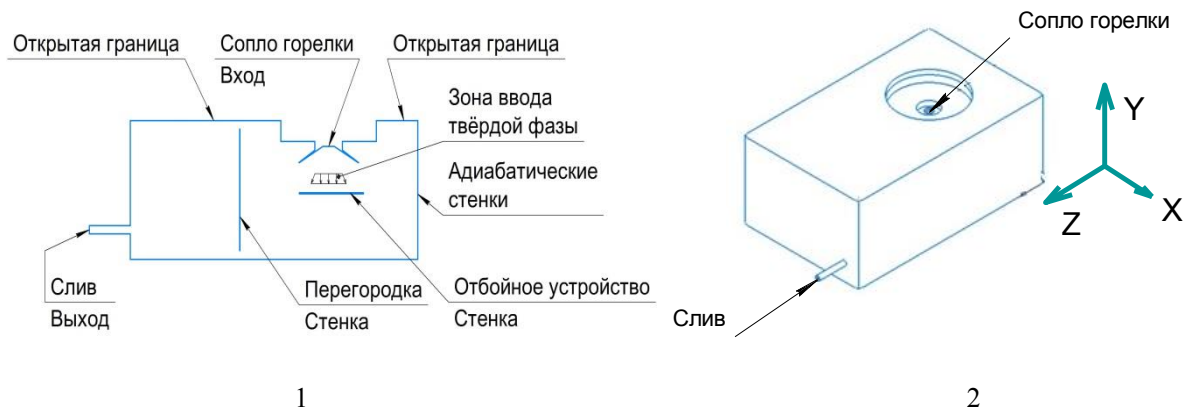


Рис. 2. Расчётная схема лабораторной установки: 1) разрез; 2) аксонометрия
Fig. 2. Settlement scheme of laboratory setup: 1) section; 2) axonometry

В то же время модель инверсии сплошного газового потока в отдельные пузырьки при контакте с вязкой жидкостью не разработана. В соответствии с этими соображениями мы ограничились заданием потока пузырьков газа на срезе сопла горелки в качестве граничного условия. Также было принято допущение о равномерном распределении по сечению параметров потока.

Верхняя граница расчётной области является открытой, то есть допускает движение сред как наружу, так и вовнутрь области. При этом задаются параметры среды, находящейся за границей. В нашем случае была задана атмосфера производственного помещения. Для моделирования убыли жидкости был введён слив с фиксированным расходом. Ввод твёрдой фазы осуществляется в пространстве между соплом горелки и отбойным устройством. Эта зона является местом максимальной теплонпряжённости, а значит, в реальном процессе именно здесь будет происходить испарение жидкости и, как следствие, выпадение в осадок кристалликов соли. Прочие границы расчётной области являются адиабатическими стенками. Дополнительно для нижнего днища и верхней поверхности отбойного устройства введено условие полной абсорбции твёрдой фазы. С помощью данного приёма имитируется прилипание соли к указанным поверхностям. Предусмотрены две серии экспериментов с массовыми расходами на сливе 0,1 и 1 кг/с при прочих равных условиях. Рассматривался нестационарный режим работы установки с $\theta_1=4$ с, $\theta_2=120$ с.

Уравнения физико-математической модели решались с помощью коммерческого пакета ANSYS CFX 2020R2. Пакет ANSYS CFX представляет собой программное обеспечение для моделирования задач гидродинамики. Вычислительным пакетом реализуется гибридная технология, основанная на методе конечных объемов с использованием метода конечных элементов. Метод выбран в силу его

хорошей разработанности применительно к задачам с особыми требованиями к консервативности численной схемы. Кроме того, данный метод дискретизации является оптимальным на произвольных неструктурированных сетках с ячейками произвольной формы [19].

Описание математической модели

Основой системы уравнений является модель «Эйлер-Эйлер» с добавлением некоторых уравнений подхода «Эйлер-Лагранж». Таким образом, имеем следующие уравнения неразрывности и переноса импульса с учетом RNG k-ε модели турбулентности:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_i \rho_i) + \nabla(\alpha_i \rho_i \vec{v}_i) = 0, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\alpha_i \rho_i \vec{v}_i) + \nabla(\alpha_i \rho_i \vec{v}_i \otimes \vec{v}_i) = \\ = -\alpha_i \nabla p + \nabla \overline{\tau}_i + \alpha_i \rho_i \vec{g} + \vec{F}_{\text{drag},ij}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\alpha_i \rho_i k_i)}{\partial t} + \nabla(\alpha_i \rho_i k_i \vec{v}_i) = \\ = \nabla \left(\alpha_i \left[\frac{\theta_k \mu + \mu_{\text{tur}}}{\zeta_k} \right] \nabla k \right) + \alpha_i G_{k,b} - \alpha_i \rho_i \epsilon_i + \Pi_k, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\alpha_i \rho_i \epsilon_i) + \nabla(\alpha_i \rho_i \epsilon_i \vec{v}_i) = \\ = \nabla \left(\alpha_i \left[\frac{\theta_{1,\epsilon} \mu + \mu_{\text{tur}}}{\zeta_\epsilon} \right] \nabla \epsilon \right) + \\ + \alpha_i \frac{\epsilon_i}{k_i} (C_{1,\epsilon} \theta_{2,\epsilon} G_{k,b} - C_{2,\epsilon} \theta_{3,\epsilon} \rho_i \epsilon_i) + \\ + C_{3,\epsilon} \alpha_i \rho_i \Pi_k - \alpha_i R_\epsilon, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_i \rho_i H_i) + \nabla(\alpha_i \rho_i \vec{v}_i H_i) = \alpha_i \frac{\partial p}{\partial t} + \vec{\tau}_i : \nabla \vec{v}_i + \nabla(\lambda_i \nabla T_i) + Q_{ij}, \quad (5)$$

$$Q_{gl} = -Q_{gl} = h_{gl}(T_g - T_l), \quad H_i = \int c_{p,i} dT_i, \quad m_s \frac{d\vec{v}_s}{dt} = \vec{F}_{drag,ls} + \vec{F}_{grav}, \quad (6)$$

$$\vec{F}_{drag,lg} = \frac{3}{4} \rho_l C_D \frac{\alpha_l \alpha_g}{d_g} |\vec{v}_l - \vec{v}_g| (\vec{v}_l - \vec{v}_g),$$

$$\vec{F}_{drag,ls} = \frac{\pi d_s^2}{8} \rho_l C_D |\vec{v}_l - \vec{v}_s| (\vec{v}_l - \vec{v}_s), \quad \vec{F}_{grav} = m_s \vec{g}.$$

Здесь α – объёмная доля; ρ – плотность (кг/м³); $\vec{v}$ – скорость (м/с); t – время (с); p – давление (Па); μ и μ_{tur} – динамическая и турбулентная вязкость (Па·с); H – удельная энтальпия (Дж/кг); λ – теплопроводность (Вт/м·К); T – температура (К); Q – количество тепла, поступившее из фазы j (Дж/м³); c_p – теплоёмкость при постоянном давлении (Дж/кг·К); d – диаметр (м); m – масса (кг). Векторы $\vec{g}$, $\vec{F}_{drag,ij}$ и $\vec{F}_{grav}$ представляют ускорение свободного падения (м/с²), удельную силу межфазного взаимодействия (Н/м³) и силу тяжести (Н); k и ε – энергия турбулентных пульсаций и скорость её рассеивания, τ – тензор вязких напряжений. Индексы i, j указывают на произвольные фазы, индексы g, l, s отвечают газовой, жидкой и твёрдой фазам, соответственно. Константы модели RNG k - ε приведены в таблице.

На базовые уравнения (1)–(6) были наложены граничные условия:

- сопло горелки

$$(\rho_g v_{gn})|_{\text{сопл}} = 0,123 \text{ кг/с}, \quad T_g|_{\text{сопл}} = 1573 \text{ К},$$

$$\alpha_g|_{\text{сопл}} = 1, \quad \rho_g|_{\text{сопл}} = 0,225 \text{ кг/м}^3;$$

- открытая граница

$$p|_{\text{ог}} = 101325 \text{ Па}, \quad T|_{\text{ог}} = 298 \text{ К}, \quad \alpha_g|_{\text{ог}} = 1;$$

(указанные условия справедливы, строго говоря, за открытой границей);

- слив

$$\rho_l v_{ln}|_{\text{слив}} = -0,1; \quad -1 \text{ кг/с};$$

- адиабатические стенки, перегородка и отбойное устройство

$$\vec{v}|_{\text{ст}} = 0, \quad q|_{\text{ст}} = 0.$$

Индекс n означает направление по нормали, обращённой внутрь расчётной области. Схематично граничные условия проиллюстрированы на рис. 2.

Массовый расход твёрдой фазы принят 0,05 кг/с. Ввод осуществлялся равномерными порциями на каждом временном шаге по конусу с центральным углом 50° и радиусом основания 0,2 м. Конус соосен с соплом горелки, основание конуса находится на расстоянии 0,55 м от нижней границы расчётной области. Направление ввода – от вершины к основанию, основание обращено к отбойному устройству (вниз). Начальная скорость частиц 0,01 м/с, что несколько меньше скорости их осаждения. Начальные скорости жидкости и дымовых газов приняты нулевыми. Начальная температура во всей расчётной области 298 К. В начальный момент времени вся расчётная область заполнена водой.

Для замыкания системы уравнений введены дополнительные соотношения. Условие нормировки для объёмных долей фаз: $\alpha_l + \alpha_g = 1$; выражения для тензоров вязких напряжений и деформаций:

$$\vec{\tau}_i = -\alpha_i \mu_i (\nabla \vec{v}_i + \nabla \vec{v}_i^T) - \alpha_i \frac{2}{3} \mu_i (\nabla \vec{v}_i) \delta_{ij},$$

$$\vec{S}_i = \frac{1}{2} (\nabla \vec{v}_i + \nabla \vec{v}_i^T).$$

Кроме того, введены соотношения для уравнений модели турбулентности [3, 16]:

$$G_b = \frac{\mu_{tur}}{\text{Pr}_{tur}} \beta_i \vec{g} \nabla T_i, \quad G_k = \mu_{tur} \left(\frac{\partial \vec{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \vec{v}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \vec{v}_i}{\partial x_j},$$

$$R_\varepsilon = \frac{\rho C_\mu \eta^3}{1 + \beta \eta^3} \left(\frac{1 - \eta}{\eta_0} \right) \frac{\varepsilon^2}{k}, \quad \mu_{tur} = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon},$$

$$\eta = S \frac{k^2}{\varepsilon}, \quad S = \left(2 \vec{S}_i \vec{S}_i \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Коэффициент сопротивления, используемый для вычисления силы межфазного взаимодействия, определяется корреляцией Шиллера–Науманна [16]:

$$C_D = \frac{24}{\text{Re}_{g,s}} (1 + 0,15 \cdot \text{Re}_{g,s}^{0,687}).$$

Коэффициент теплоотдачи определяется согласно формуле:

$$h_{gl} = 6 \lambda_l \alpha_l \alpha_g \text{Nu} / d_g.$$

Эффективная теплопроводность дополняется турбулентным слагаемым согласно работе [17]

$$\lambda_l = \lambda_{lam,l} + \lambda_{tur,l}, \quad \lambda_{tur,l} = c_{p,l} \mu_{tur} / \text{Pr}_{tur},$$

где Pr_{tur} – турбулентное число Прандтля (принято 0,9). Индексы lam и tur отвечают ламинарному и турбулентному режимам соответственно.

Введены следующие обозначения для безразмерных комплексов: это два критерия Рейнольдса для пузырьков воздуха и твёрдых частиц, а также числа Прандтля и Нуссельта, соответственно [16, 17]:

$$Re_g = \frac{\rho_l d_g |\vec{v}_g - \vec{v}_l|}{\mu_l}, \quad Re_s = \frac{\rho_l d_s |\vec{v}_s - \vec{v}_l|}{\mu_l},$$

$$Pr = \frac{c_{p,l} \mu_l}{\lambda_l}, \quad Nu = 2 + 0,6 \cdot \sqrt{Re} \cdot Pr^{1/3}.$$

Последнее соотношение представляет собой корреляцию Ранца–Маршалла.

Таблица. Параметры модели RNG k-ε

Table. RNG k-ε model parameters

Параметр Parameter	Значение Value	Ссылка Link	Параметр Parameter	Значение Value	Ссылка Link
σ_k	$1,39^{-1}$	[20]	η_0	4,38	[20]
σ_ε	$1,39^{-1}$	[20]	β	0,012	[20]
θ_k	1	[16]	$C_{1,\varepsilon} C_{2,\varepsilon}$	1,42; 1,68	[20]
$\theta_{1,\varepsilon}$	1	[16]	C_μ	0,085	[17]
$\theta_{2,\varepsilon}$	1	[16]	$C_{3,\varepsilon}$	0	[16]
$\theta_{3,\varepsilon}$	1	[16]	P_k	0	[16]

Были приняты следующие размеры расчётной области: длина 2,106 м; ширина 1,306 м; высота 0,856 м. Эти параметры соответствуют габаритам лабораторной установки. Высота уменьшена по сравнению с оригиналом, так как свободная граница проведена ниже верхнего днища установки.

Для дискретизации расчётной области была построена неравномерная конечно-объёмная сетка. В выпарной области сторона ячейки составляет 0,01 м, в остальной области – 0,033 м. Общее количество элементов сетки составило 12069799 при количестве узлов 2238943.

Обсуждение результатов

В результате проведения двух серий численных экспериментов были получены данные об интенсивности осаждения твёрдой фазы, её накоплению на дне и в толще жидкости. Данные численных экспериментов представлены на рис. 3–7.

Как видно из рис. 3, расход частиц, осевших на дне установки, резко возрастает в первые 20 секунд численного эксперимента. Затем расход колеблется возле значения 0,04 кг/с. На рис. 4 показано накопление твёрдой фазы на дне установки, что по сути является результатом интегрирования по времени массового расхода.

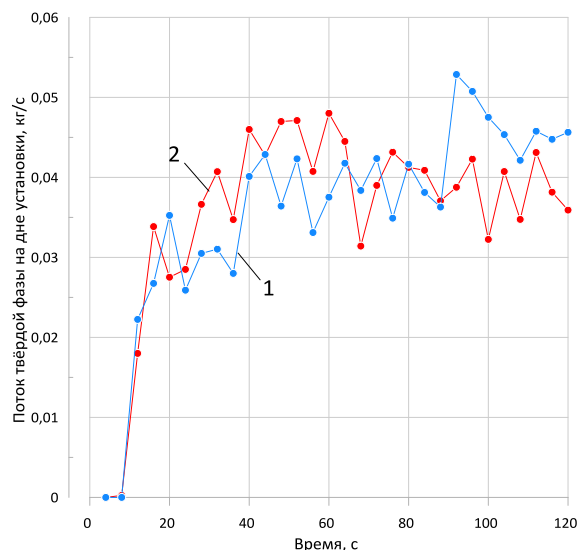


Рис. 3. Массовый расход твёрдой фазы на дне установки: 1 – сток 0,1 кг/с; 2 – сток 1 кг/с

Fig. 3. Solid phase mass flow rate at the bottom of the setup: 1 – outflow rate 0,1 kg/s; 2 – outflow rate 1 kg/s

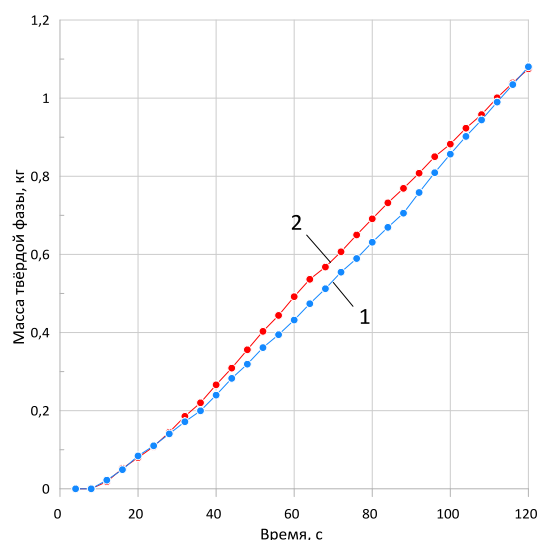


Рис. 4. Количество твёрдой фазы на дне установки: 1 – сток 0,1 кг/с; 2 – сток 1 кг/с

Fig. 4. Solid phase amount at the bottom of the setup: 1 – outflow rate 0,1 kg/s; 2 – outflow rate 1 kg/s

Для обоих случаев графики являются практически прямыми наклонными линиями, что соответствует дрейфу расхода возле постоянного значения. Накопление в толще жидкости распределённой твёрдой фазы также происходит стадийно. Из рис. 5 видно, что до момента времени $\theta=44$ с объём твёрдых частиц демонстрирует замедляющийся рост, а после указанного момента наблюдается выход на плато в области значений $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$. Причём описанная картина наблюдается для обоих расчётных случаев.

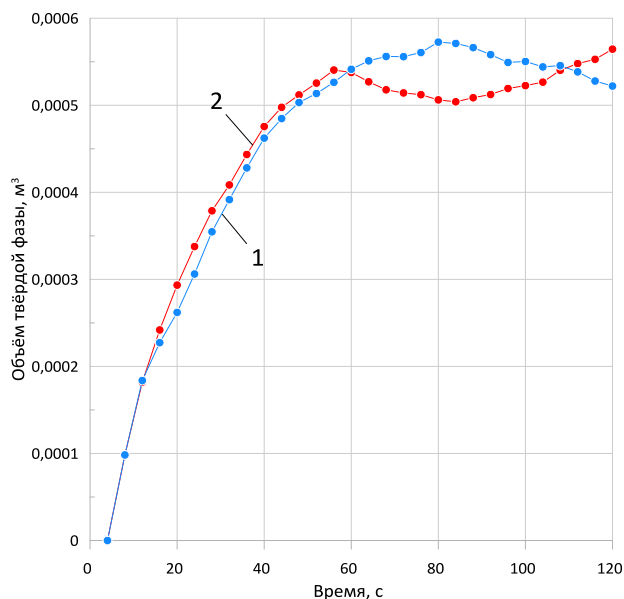


Рис. 5. Объём твёрдой фазы, распределённой в жидкости: 1 – сток 0,1 кг/с; 2 – сток 1 кг/с
Fig. 5. Volume of the solid phase distributed in liquid: 1 – outflow rate 0,1 kg/s; 2 – outflow rate 1 kg/s

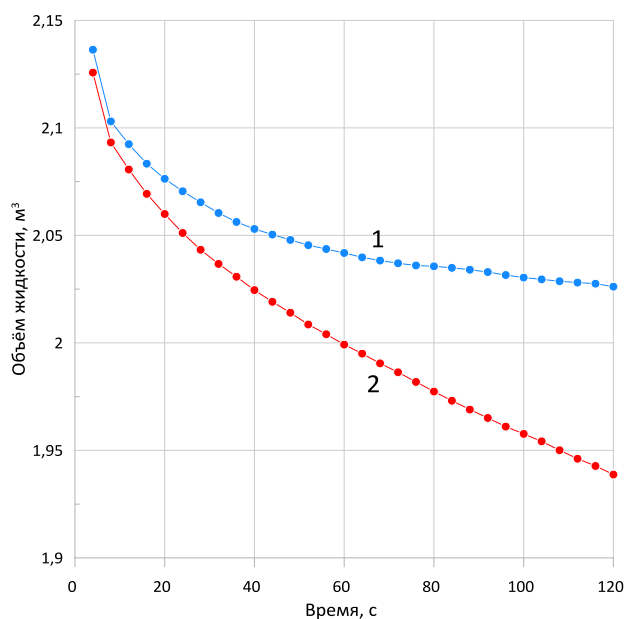


Рис. 6. Объём жидкости: 1 – сток 0,1 кг/с; 2 – сток 1 кг/с
Fig. 6. Liquid volume: 1 – outflow rate 0,1 kg/s; 2 – outflow rate 1 kg/s

Снижение объёма жидкости в установке, как видно из рис. 6, является сначала нелинейным с последующим выходом на линейный участок. Первоначальная нелинейность процесса объясняется методикой численного эксперимента. В соответствии с начальными условиями в момент времени $\theta=0$ вся расчётная область заполнена водой. Далее

начинается нагнетание в установку горячих дымовых газов, которые вытесняют часть жидкости через открытую границу. Это происходит до тех пор, пока дымовые газы не займут объём, соответствующий развитому барботажному слою. После этого изменение уровня определяется только интенсивностью стока.

Также в ходе численного эксперимента были получены поля температур, скоростей и объёмных долей жидкости (рис. 7–9). На нижеследующих рисунках показаны поля, соответствующие установившемуся режиму. На изображениях показана область наибольшего интереса – пространство возле погружной горелки.

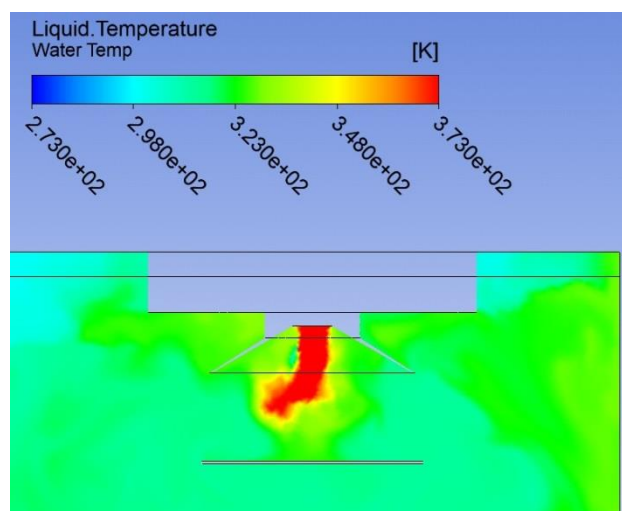


Рис. 7. Температура жидкости в области возле погружной горелки ($\theta=120$ с)
Fig. 7. Liquid temperature in the area near the submerged burner ($\theta=120$ s)

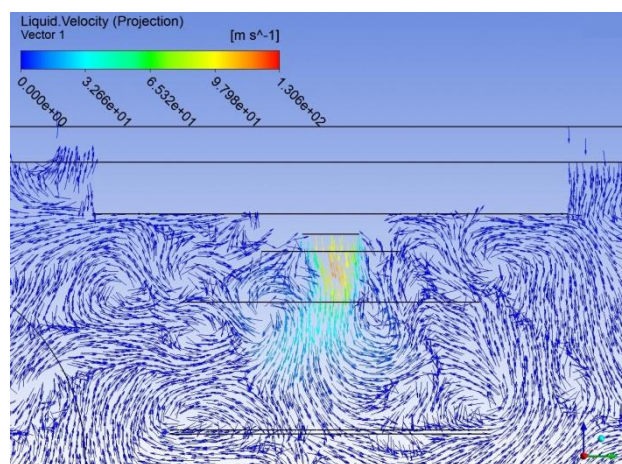


Рис. 8. Скорость жидкости в области возле погружной горелки ($\theta=120$ с)
Fig. 8. Liquid velocity in the area near the submerged burner ($\theta=120$ s)

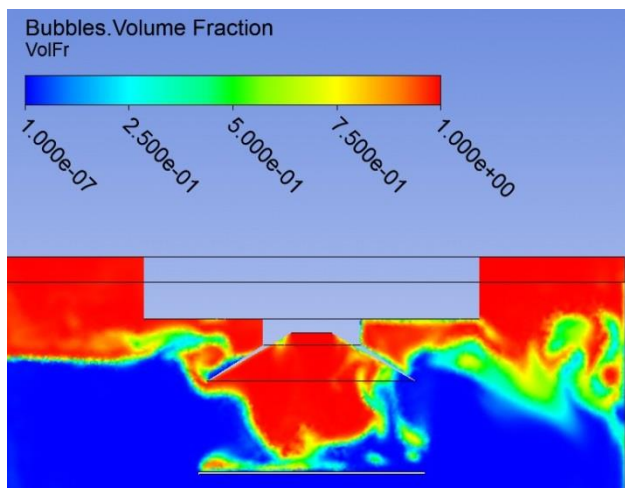


Рис. 9. Объёмная доля дымовых газов в области возле погружной горелки ($\theta=120$ с)
Fig. 9. Bubbles volume fraction in the area near the submerged burner ($\theta=120$ s)

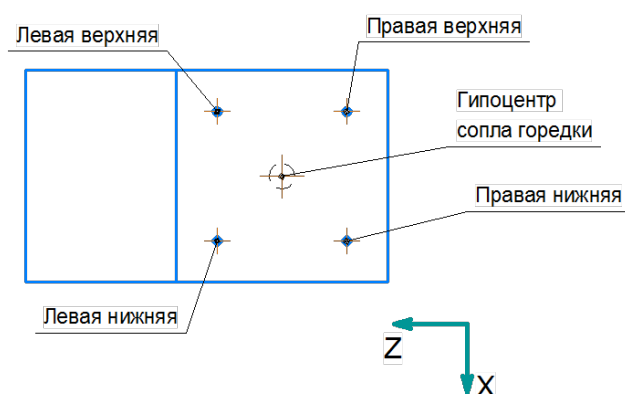


Рис. 10. Схема расположения точек (горизонтальный разрез)
Fig. 10. Layout of the points (horizontal section)

Так как в ходе численных экспериментов обнаружили осцилляции массового расхода твёрдой фазы, достигающие 25 % от эффективного значения, было принято решение о проведении дополнительных исследований с целью установления природы осцилляций. Для этого были рассмотрены векторы скорости жидкости в четырёх точках вблизи дна установки, векторы скоростей дымовых газов на кончике струи, вырывающейся из сопла горелки, а также давление на срезе сопла. Расположение точек и их условные обозначения показаны на рис. 10. Так как динамика процессов для расчётных случаев 0,1 и 1 кг/с схожи, для дальнейшего анализа использовались только данные численного эксперимента со стоком 1 кг/с. Дополнительные данные представлены на рис. 11–15.

Анализируя значения проекций векторов скорости жидкости вблизи дна (рис. 11–13), можно уви-

деть, что в каждой из точек вектор скорости направлен к гипоцентру сопла горелки, как показано на рис. 16. Это совпадает с данными о наличии в установке осесимметричных вихрей, полученными при исследовании стационарного режима [3]. Наибольший интерес представляют вертикальные компоненты скорости (ось Y), так как именно они в наибольшей степени влияют на осаждение. Как видно на графике рис. 12, вертикальные составляющие колеблются возле нулевого значения с хаотичной сменой знака. Это может служить объяснением осцилляций массового расхода на дне установки. Однако возникает вопрос о том, что является первопричиной осцилляционных процессов в системе. Причины колебаний определяются нетурбулентными пульсациями, как предполагалось ранее, потому что область сколько-нибудь значимых пульсаций занимает лишь малый объём расчётной области [3].

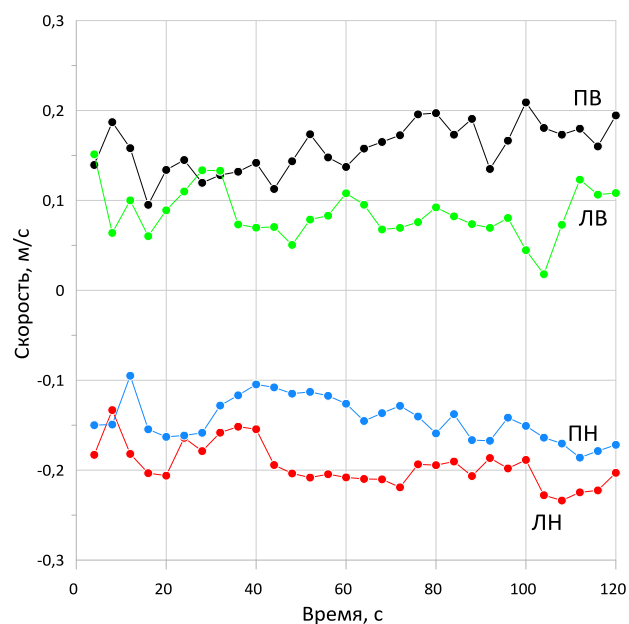


Рис. 11. Проекция скорости жидкости на ось X: ПН – правая нижняя точка; ЛН – левая нижняя точка; ЛВ – левая верхняя точка; ПВ – правая верхняя точка
Fig. 11. Projections of liquid velocities on the X-axis: ПН – lower right point; ЛН – lower left point; ЛВ – upper left point; ПВ – upper right point

На рис. 14 можно увидеть осцилляции компонент вектора скорости по форме аналогичные осцилляциям скоростей в точках возле дна. Такую же форму осцилляции имеют давления на срезе сопла (рис. 15). Это даёт основание предположить, что источником пульсаций скорости потока является именно неустойчивость струйного движения дымовых газов на сопле.

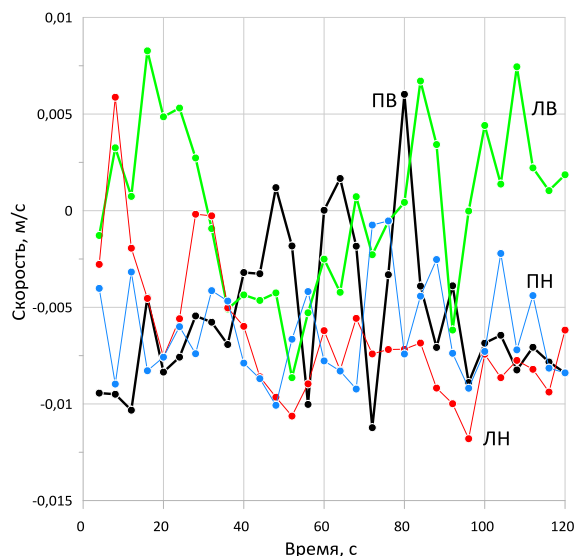


Рис. 12. Проекция скоростей жидкости на ось Y: ПН – правая нижняя точка; ЛН – левая нижняя точка; ЛВ – левая верхняя точка; ПВ – правая верхняя точка

Fig. 12. Projections of liquid velocities on the Y-axis: ПН – lower right point; ЛН – lower left point; ЛВ – upper left point; ПВ – upper right point

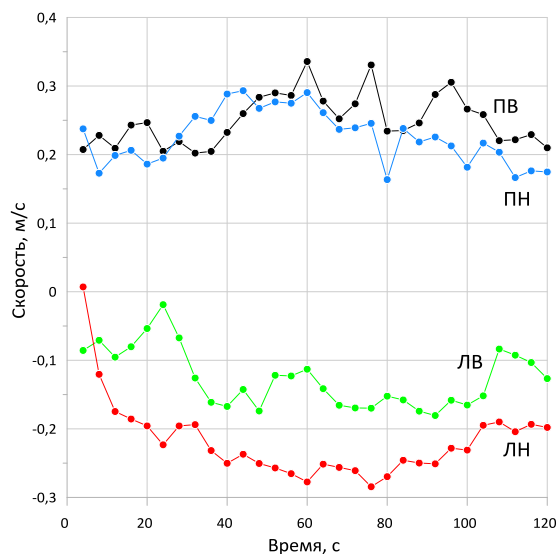


Рис. 13. Проекция скоростей жидкости на ось Z: ПН – правая нижняя точка; ЛН – левая нижняя точка; ЛВ – левая верхняя точка; ПВ – правая верхняя точка

Fig. 13. Projections of liquid velocities on the Z-axis: ПН – lower right point; ЛН – lower left point; ЛВ – upper left point; ПВ – upper right point

В качестве фактора, оказывающего заметное влияние на гидродинамическую картину в установке, в первую очередь, выступает струя горячих дымовых газов. Именно поэтому для дополнительного анализа авторами была выбрана точка на кончике струи и срез сопла.

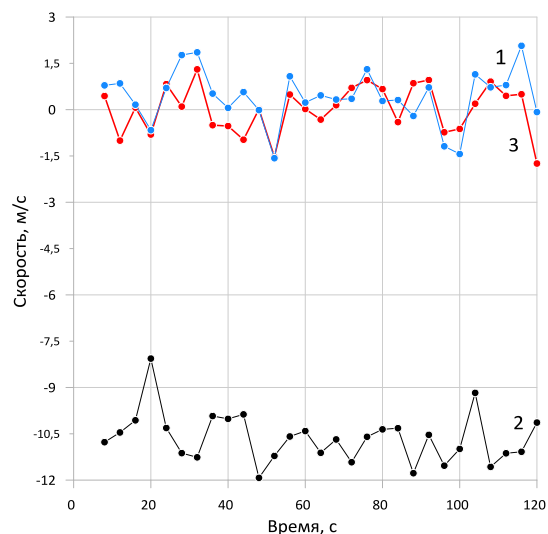


Рис. 14. Скорость газа на кончике струи: 1–3 – X, Y и Z-компоненты, соответственно

Fig. 14. Gas velocity at the jet tip: 1–3 are the X, Y and Z components, respectively

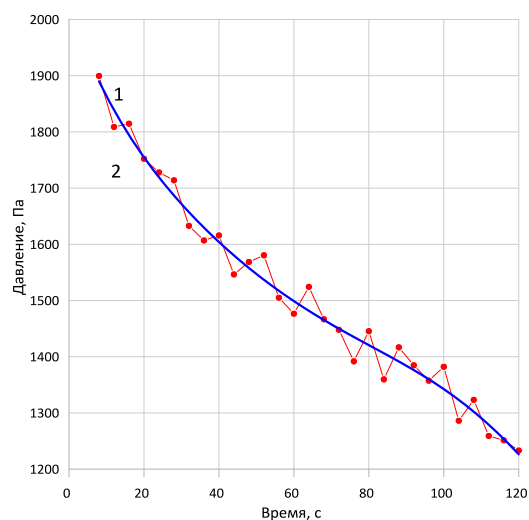


Рис. 15. Давление на срезе сопла: 1 – численные данные; 2 – линейная аппроксимация

Fig. 15. Nozzle cut-off pressure: 1 – numerical data; 2 – approximation

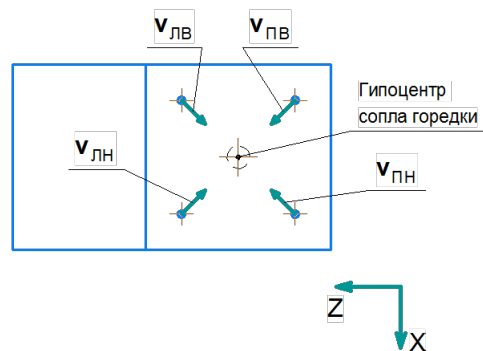


Рис. 16. Направления векторов скорости

Fig. 16. Directions of velocity vectors

Заключение

В настоящем исследовании рассмотрен нестационарный трехмерный режим работы установки погружного горения. По причине ограниченности вычислительных ресурсов рассматривался начальный период работы установки порядка 120 с. Обнаружено, что за это время осаждение твердой фазы успевает выйти на установившийся режим. Вместе с тем обнаружены осцилляции скорости потока в установке по всем трем ортогональным компонентам. Эти осцилляции, в свою очередь, приводят к колебаниям массового расхода твердых частиц на дне установки. Обнаружено, что

схожую форму колебаний имеют скорость на кончике струи дымовых газов, вырывающейся из сопла горелки, а также давление на срезе сопла. Выдвинута гипотеза о том, что источником осцилляций являются колебания струи дымовых газов.

Обнаруженные в системе колебательные процессы следует учитывать при рассмотрении образования и роста частиц твердой фазы растворенного вещества. Пульсации скорости также оказывают влияние на налипание осадка на внутренние поверхности установки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Удыма П.Г. Аппараты с погружными горелками. – М.: Машиностроение, 1973. – 272 с.
2. Алабовский А.Н., Удыма П.Г. Аппараты погружного горения. – М.: Изд-во МЭИ, 1994. – 256 с.
3. Демин В.А., Костыря А.В. Динамика трёхфазного потока газ-жидкость-твёрдые частицы в установке погружного горения // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2022. – № 63 (89). – С. 78–83. DOI: 10.36807/1998-9849-2022-63-89-78-83.
4. Динамика процесса осаждения твердых частиц в жидкости / В.А. Архипов, А.С. Усанина, Н.Н. Золоторев, Е.А. Маслов // Материалы XX Юбилейной Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным системам. – Алушта: Изд-во МАИ-Принт, 2017. – С. 612–613.
5. Экспериментальное исследование коэффициента гидродинамического сопротивления охлажденной твердой сферы при малых числах Рейнольдса / В.А. Архипов, С.А. Басалаев, К.Г. Перфильева, С.Н. Поленчук, А.С. Усанина // Письма в Журнал технической физики. – 2021. – Т. 47. – № 7. – С. 46–48. DOI: 10.21883/PJTF.2021.07.50800.18592.
6. Glukhov A.F., Demin V.A., Popov E.A. Thermal magnetic nanosuspension convection in narrow channels // Fluid Dynamics. – 2013. – Vol. 48. – № 1. – P. 36–45.
7. Shliomis M.I., Smorodin B.L. Onset of convection in colloids stratified by gravity // Physical Review E – Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics. – 2005. – Vol. 71. – № 3. – P. 036312. DOI: 10.1103/PhysRevE.71.036312.
8. Antonov D.V., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Mathematical modeling of heat transfer in a droplet of coal-water fuel leading to its fragmentation // Applied Thermal Engineering. – 2022. – Vol. 212. – P. 118628. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2022.118628.
9. Кузнецов Г.В., Саломатов В.В., Сыродой С.В. Численное моделирование зажигания частиц водоугольного топлива // Физика горения и взрыва. – 2015. – Т. 51. – № 4. – С. 12–19. DOI: 10.15372/FGV20150402.
10. Лэ Суан Хоанг Кхоа, Шеремет М.А. Естественная конвекция в замкнутой полости с реберной структурой при наличии неравномерного температурного профиля на вертикальной стенке // Вестник Пермского университета. Физика – 2021. – № 4. – С. 30–38. DOI: 10.17072/1994-3598-2021-4-30-38.
11. Астанина М.С., Шеремет М.А. Моделирование смешанной конвекции жидкости с переменной вязкостью в частично пористом горизонтальном канале с источником тепловыделения // Компьютерные исследования и моделирование. – 2019. – Т. 11. – № 1. – С. 95–107. DOI: 10.20537/2076-7633-2019-11-1-95-107.
12. Лоечко Д.С., Шеремет М.А. Конвективный теплоперенос степенной жидкости в полости с источником энергии нестационарного объемного тепловыделения // Вестник пермского университета. Физика. – 2019. – № 4. – С. 44–50. DOI: 10.17072/1994-3598-2019-4-44-50.
13. Кудрявцев Н.А. Численный расчет обтекания диска турбулентным потоком несжимаемой жидкости // Инженерно-физический журнал. – 1983. – Т. 44. – № 1. – С. 145–146.
14. Численное моделирование вихревой интенсификации теплообмена в пакетах труб / Ю.А. Быстров, С.А. Исаев, Н.А. Кудрявцев, А.И. Леонтьев. – СПб: Судостроение, 2005. – 392 с.
15. Демин В.А., Костыря А.В. Численное моделирование движения твердых частиц в установке погружного горения // Математическое моделирование в естественных науках. – 2022. – Т. 1. – С. 82–84.
16. Experimental and numerical studies on a bubble-induced inverse gas-liquid-solids fluidized bed / Yunfeng Liu, Xiliang Sun, Zeneng Sun, Chao Zhang, Jesse Zhu // Advanced Powder Technology. – 2021. – № 32. – С. 4496–4508. DOI: 10.1016/j.apt.2021.10.002.
17. Peng Li, Xuhui Zhang, Xiaobing Lu Three-dimensional Eulerian modeling of gas-liquid-solid flow with gas hydrate dissociation in a vertical pipe // Chemical Engineering Science. – 2019. – № 196. – С. 1456–1465. DOI: 10.1016/j.ces.2018.10.053.
18. Lagrangian particle tracking: model development / M. Mahdavianmash, A.R. Noghrehabadi, M. Behbahaninejad, G. Ahmadi, M. Dehghanian // Life Science Journal. – 2013. – № 10. – P. 34–41.
19. Ferziger J.H., Peric M. Computational methods for fluid dynamics. – Berlin: Springer, 2001. – 423 p.
20. Development of turbulence models for shear flows by a double expansion technique / V. Yakhot, S.A. Orszag, S. Thangam, T.B. Gatski, C.G. Speziale // Physics of Fluids A: Fluid Dynamics. – 1992. – № 4. – P. 1510–1520. DOI: 10.1063/1.858424.

Информация об авторах

Виталий Анатольевич Демин, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики Пермского государственного национального исследовательского университета, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. demin@psu.ru

Алексей Валерьевич Костыря, аспирант кафедры общей физики Пермского национального исследовательского политехнического университета, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29. avkostyrja@pstu.ru; <https://orcid.org/0009-0006-0608-8826>

Поступила в редакцию: 01.08.2023

Поступила после рецензирования: 29.01.2024

Принята к публикации: 14.06.2024

REFERENCES

1. Udyima P.G. *Apparatuses with submersible burners*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1973. 272 p. (In Russ.)
2. Alaboskiy A.N., Udyima P.G. *Submerged combustion apparatuses*. Moscow, MEI Publ., 1994. 256 p. (In Russ.)
3. Demin V., Kostyrya A. Dynamics of gas-liquid-solid three phase flow in submerged combustion setup. *Bulletin of StPbSIT(TU)*, 2022, no. 63 (89), pp. 78–83. (In Russ.) DOI: 10.36807/1998-9849-2022-63-89-78-83.
4. Arhipov V.A., Usanina A.S., Zolotoryov N.N., Maslov E.A. Dynamics of the deposition of solid particles in a liquid. *Proc. of the XX Anniversary International Conference on Computational Mechanics and Modern Applied Systems*. Alushta, MAI-Print, 2017. pp. 612–613. (In Russ.)
5. Arkhipov V.A., Basalaev S.A., Perfilieva K.G., Polenchuk S.N., Usanina A.S. Experimental study of the hydrodynamic drag coefficient for cooled solid sphere at low Reynolds numbers. *Letters to the Journal of Technical Physics*, 2021, vol. 47, no. 7. pp. 46–48. (In Russ.) DOI: 10.21883/PJTF.2021.07.50800.18592.
6. Glukhov A.F., Demin V.A., Popov E.A. Thermal magnetic nanosuspension convection in narrow channels. *Fluid Dynamics*, 2013, vol. 48, no. 1, pp. 36–45.
7. Shliomis M.I., Smorodin B.L. Onset of convection in colloids stratified by gravity. *Physical Review E – Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2005, vol. 71, no. 3, pp. 036312. DOI: 10.1103/PhysRevE.71.036312.
8. Antonov D.V., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Mathematical modeling of heat transfer in a droplet of coal-water fuel leading to its fragmentation. *Applied Thermal Engineering*, 2022, vol. 212, pp. 118628. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2022.118628.
9. Kuznetsov G.V., Syrodoy S.V., Salomatov V.V. Numerical simulation of ignition of particles of a coal–water fuel. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2015, vol. 51, no. 4, pp. 409–415. (In Russ.) DOI 10.1134/S0010508215040024
10. Le Xuan Hoang Khoa, Sheremet M.A. Natural convection in an enclosure with fins in the presence of non-uniform temperature profile at vertical wall. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2021, no. 4, pp. 30–38. (In Russ.) DOI: 10.17072/1994-3598-2021-4-30-38.
11. Astanina M.S., Sheremet M.A. Simulation of mixed convection of a variable viscosity fluid in a partially porous horizontal channel with a heat-generating source. *Computer Research and Modeling*, 2019, vol. 11, no. 1, pp. 95–107. (In Russ.) DOI: 10.20537/2076-7633-2019-11-1-95-107.
12. Loenko D.S., Sheremet M.A. Convective heat transfer of power-law fluid in a cavity with a heat source of time-dependent volumetric heat generation. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2019, no. 4, pp. 44–50. (In Russ.) DOI: 10.17072/1994-3598-2019-4-44-50.
13. Kudryavtsev N.A. Numerical calculation of the disk flow by a turbulent incompressible fluid flow. *Engineering and Physics Journal*, 1983, vol. 44, no. 1, pp. 145–146. (In Russ.)
14. Bystrov Yu.A., Isaev S.A., Kudryavtsev N.A., Leontev A.I. *Numerical simulation of vortex intensification of heat transfer in pipe packages*. St Petersburg, Sudostroenie Publ., 2005. 392 p.
15. Demin V.A., Kostyrya A.V. Numerical simulation of solid particle motion in a submerged combustion setup. *Mathematical modeling in natural sciences*, 2022, vol. 1, pp. 82–84. (In Russ.)
16. Yunfeng Liu, Xiliang Sun, Zeneng Sun, Chao Zhang, Jesse Zhu Experimental and numerical studies on a bubble-induced inverse gas-liquid-solids fluidized bed. *Advanced Powder Technology*, 2021, no. 32, pp. 4496–4508. DOI: 10.1016/j.appt.2021.10.002.
17. Peng Li, Xuhui Zhang, Xiaobing Lu. Three-dimensional Eulerian modeling of gas-liquid-solid flow with gas hydrate dissociation in a vertical pipe. *Chemical Engineering Science*, 2019, no. 196, pp. 1456–1465. DOI: 10.1016/j.ces.2018.10.053.
18. Mahdavianmash M., Noghrehabadi A.R., Behbahaninejad M., Ahmadi G., Dehghanian M. Lagrangian particle tracking: model development. *Life Science Journal*, 2013, no. 10, pp. 34–41.
19. Ferziger J.H., Peric M. *Computational methods for fluid dynamics*. Berlin, Springer, 2001. 423 p.
20. Yakhot V., Orszag S.A., Thangam S., Gatski, T.B., Speziale C.G. Development of turbulence models for shear flows by a double expansion technique. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 1992, no. 4, pp. 1510–1520. DOI: 10.1063/1.858424.

Information about the authors

Vitaly A. Demin, Dr. Sc., Professor, Head of the Theoretical Physics Department, Perm State National Research University, 15, Bukirev street, Perm, 614990, Russian Federation. demin@psu.ru

Alexey V. Kostyrya, Postgraduate Student, Perm National Research Polytechnic University, 29, Komsomolsky avenue, Perm, 614990, Russian Federation. AVKostyrja@pstu.ru; <https://orcid.org/0009-0006-0608-8826>

Received: 01.08.2023

Revised: 29.01.2024

Accepted: 14.06.2024

|

УДК 622.4, 533.6.011

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4393

Шифр специальности ВАК: 2.8.6

Совершенствование методов расчета эквивалентного напора эжекторных установок в горных выработках большого сечения

М.А. Семин^{1✉}, С.В. Мальцев¹, В.А. Родионов²

¹ Горный институт УрО РАН, Россия, г. Пермь

² Санкт-Петербургский горный университет, Россия, г. Санкт-Петербург

✉seminma@inbox.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования связана с необходимостью совершенствовать методы расчета параметров работы эжекторных установок в горных выработках шахт и рудников. Применение эжекторных установок, работающих без перемычки, является перспективным вариантом повышения эффективности проветривания систем горных выработок большого сечения. Оперативный анализ эффективности выбранных параметров вентилятора-эжектора и камеры смещения возможен только при наличии достаточно универсальных и точных методов расчета эквивалентных характеристик. В то время как существующие на сегодня подходы обладают, как правило, только одним из вышеперечисленных свойств. *Цель* исследования состоит в определении закономерностей изменения аэродинамических параметров воздушного потока при его движении по горной выработке с эжекторной установкой, работающей без перемычки. *Объект:* воздушные потоки, образующиеся в горной выработке большого сечения в результате работы эжекторной установки с камерой смещения. *Методы:* трехмерное численное моделирование стационарного турбулентного течения воздуха в горной выработке, сравнительный анализ результатов расчета при различных расположениях вентилятора-эжектора, сравнительный анализ численно рассчитанных эквивалентных характеристик эжекторной установки с аналитической формулой. *Результаты.* Определены закономерности изменения механической энергии и статического давления воздушного потока по мере его продвижения вдоль горной выработки. Многопараметрическое численное моделирование для различных расходов воздуха на входе в горную выработку позволило получить эквивалентные напорные характеристики вентилятора-эжектора ВМ-8 с камерной смещения, которые могут быть использованы при проведении одномерных расчетов стационарного распределения расходов в вентиляционных сетях шахт и рудников. Сравнительный анализ данных моделирования с известной аналитической зависимостью перепада давления позволил определить направления дальнейшего совершенствования аналитических методов, позволяющих описать течения воздуха в горных выработках с эжекторными установками, оснащенными камерами смещения.

Ключевые слова: рудничная вентиляция, эжекторная установка, напорная характеристика, численное моделирование, горная выработка

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания (проект № 122012000396-6, проект № 122030100425-6).

Для цитирования: Семин М.А., Мальцев С.В., Родионов В.А. Совершенствование методов расчета эквивалентного напора эжекторных установок в горных выработках большого сечения // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 185–195. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4393

UDC 622.4, 533.6.011

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4393

Improving methods for calculating the equivalent pressure of jet fans in large-section mine workings

M.A. Semin^{1✉}, S.V. Maltsev¹, V.A. Rodionov²

¹ Mining Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation

² St. Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation

✉seminma@inbox.ru

Abstract. Relevance. The need to improve methods for calculating the operating parameters of jet fans in mine workings. The use of jet fans operating without air stopping is a promising option for increasing the efficiency of ventilation of large-section mine working systems. Operational analysis of the effectiveness of the selected parameters of jet fans and mixing chambers is possible only if there are sufficiently universal and accurate methods for calculating equivalent characteristics. While the approaches existing today have, as a rule, only one of the above properties. **Aim.** To determine the patterns of changes in the aerodynamic parameters of the air flow as it moves through a mine working with the jet fan operating without air stopping. **Objects.** Air flows generated in a large-ion mine working as a result of the operation of the jet fan with a mixing chamber. **Methods.** Three-dimensional numericsectal simulation of steady-state turbulent air flow in a mine working, comparative analysis of calculation results for different locations of the jet fan, comparative analysis of numerically calculated equivalent characteristics of the jet fan with an analytical formula. **Results.** The authors have determined the patterns of changes in mechanical energy and static pressure of the air flow as it moves along the mine working. Multiparameter numerical simulation for various airflow rates at the entrance to the mine working made it possible to obtain equivalent pressure characteristics of the VM-8 jet fan with a mixing chamber, which can be used in one-dimensional calculations of the steady-state distribution of flow rates in the mine ventilation networks. A comparative analysis of simulation data with a known analytical dependence of the pressure drop made it possible to determine the directions for further improvement of analytical methods for describing air flow in mine workings with jet fans equipped with mixing chambers.

Keywords: mine ventilation, jet fan, head-flow characteristics, numerical simulation, mine working

Acknowledgements: The study was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of a state assignment (grants no. 122012000396-6 and no. 122030100425-6).

For citation: Semin M.A., Maltsev S.V., Rodionov V.A. Improving methods for calculating the equivalent pressure of jet fans in large-section mine workings. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 185–195. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4393

Введение

Моделирование течения воздуха в разветвленных вентиляционных сетях шахт и рудников обычно осуществляется с использованием одномерного подхода, основанного на законах Кирхгофа 1-го и 2-го рода [1, 2]. Данный подход позволяет определить распределение расходов и давления в больших системах горных выработок за приемлемое время и с приемлемой точностью, соразмерной с точностью входных параметров одномерных математических моделей – аэродинамических сопротивлений горных выработок и перепадов давления от источников тяги [3].

При этом в горных выработках течение воздуха может быть существенно не одномерным. Такая ситуация, к примеру, имеет место при проветривании тупиковых горных выработок с помощью вентиляционных трубопроводов [4, 5], при течении через сложные сопряжения горных выработок [6]. Для анализа изменения аэродинамических характе-

ристиков воздушного потока при прохождении таких участков обычно используются либо приближенные эмпирико-теоретические формулы [7], либо же проводится трехмерное численное моделирование с применением методов вычислительной динамики жидкости и газа [8, 9].

Еще одним примером существенной неоднородности распределения аэродинамических характеристик воздушного потока является проветривание выработок вентиляторами-эжекторами [10, 11]. В данном случае в выработке с относительно большим поперечным сечением устанавливается маломощный вентилятор, работающий без перемычки. За счет кинетической энергии струи, исходящей из вентилятора, происходит эжекция воздушного потока, увеличивается средняя скорость движения воздуха по выработке, а также после выравнивания потока по поперечному сечению увеличивается его статическое давление [12] (рис. 1).

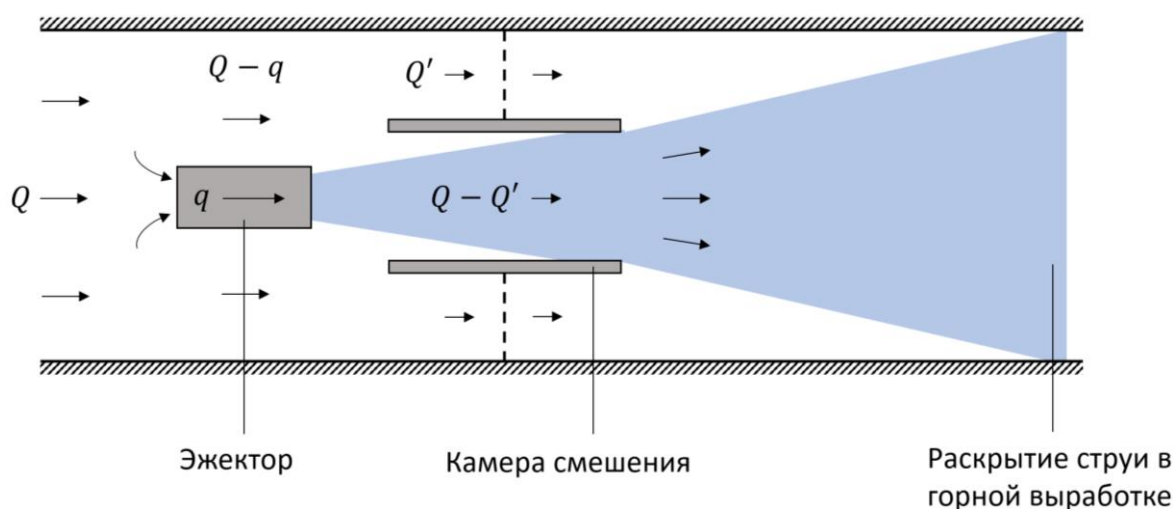


Рис. 1. Схематичный вид вентилятора-эжектора в горной выработке

Fig. 1. Schematic view of a jet fan in a mine working

Для повышения эффективности вентиляторов-эжекторов за ними зачастую устанавливают камеры смешения с диаметром проточной области в ~ 2 раза большим, чем диаметр вентилятора.

В этом смысле вентилятор-эжектор оказывается эквивалентен некоторому виртуальному вентилятору, который бы занимал всё поперечное сечение горной выработки и создавал бы определенный напор. Это обстоятельство очень важно с точки зрения перспектив математического описания вентиляторов-эжекторов в рамках одномерного подхода с помощью уравнений, отражающих законы Кирхгофа 1-го и 2-го рода. Данный вопрос исследовался ранее в трудах [10, 13–15]. В работах [13, 14] предложены упрощенные аналитические модели для расчета напора эжектора на базе закона баланса энергии. В работах [10, 15] аналитические выражения для напора эжектора получены на основе закона баланса импульса. В [12] методами численного моделирования получена эквивалентная напорная характеристика от работы вентилятора ВМ-6 в горной выработке большого сечения. При этом аналитические зависимости, представленные в литературе, оказываются очень приближенными и не способны описать влияния ряда важных технологических параметров (например, места установки вентилятора в сечении выработки, параметров камеры смешения), а представленные результаты численного моделирования получены для частных случаев, которые сложно обобщить и распространить на другие практические ситуации.

В литературе также представлены исследования вентиляторов-эжекторов применительно к вопросу проветривания тоннелей метрополитенов [16–18]. Однако в этих исследованиях внимание уделяется преимущественно вопросам максимизации расхода воздуха, подаваемого в тоннель [16], распределе-

ния концентрации вредных примесей и температур в трехмерном воздушном пространстве тоннеля [17, 18]. В то время как для задач рудничной вентиляции более важен эквивалентный напор вентилятора-эжектора. Методология исследования чаще всего включает в себя численное трехмерное моделирование, однако граничные условия типа «вентилятор» зачастую не используются. Вместо этого задаются граничные условия по средней скорости потока на границах вентилятора [17, 19], что приводит к возможным несоответствиям расчетной модели с реальным объектом.

В настоящей работе исследованы закономерности проветривания горной выработки вентилятором-эжектором ВМ-8 с камерой смешения. Основное внимание в работе уделено изменению механической энергии потока и статического давления по мере движения потока по горной выработке. Проведено сравнение полученных результатов численного трехмерного моделирования работы вентилятора-эжектора с данными одномерной модели. Предложены пути совершенствования одномерной модели на предмет улучшения ее соответствия с данными трехмерного моделирования.

Объект исследования и методология

Рассматривалась горная выработка квадратного поперечного сечения (11×11 м) длиной 250 м. На входе в выработку задавалась фиксированная средняя скорость воздуха V_0 , а в выработке помещались вентилятор-эжектор и камера смешения (рис. 2). Оба вентиляционных объекта установлены без перемычек. Диаметр вентилятора равен 0,8 м, а диаметр камеры смешения – 1,6 м. Камера смешения на входе и выходе имеет диффузоры, увеличивающие ее диаметр до 1,7–1,8 м. Расстояние от выходного отверстия вентилятора до камеры смешения равно 0,8 м.

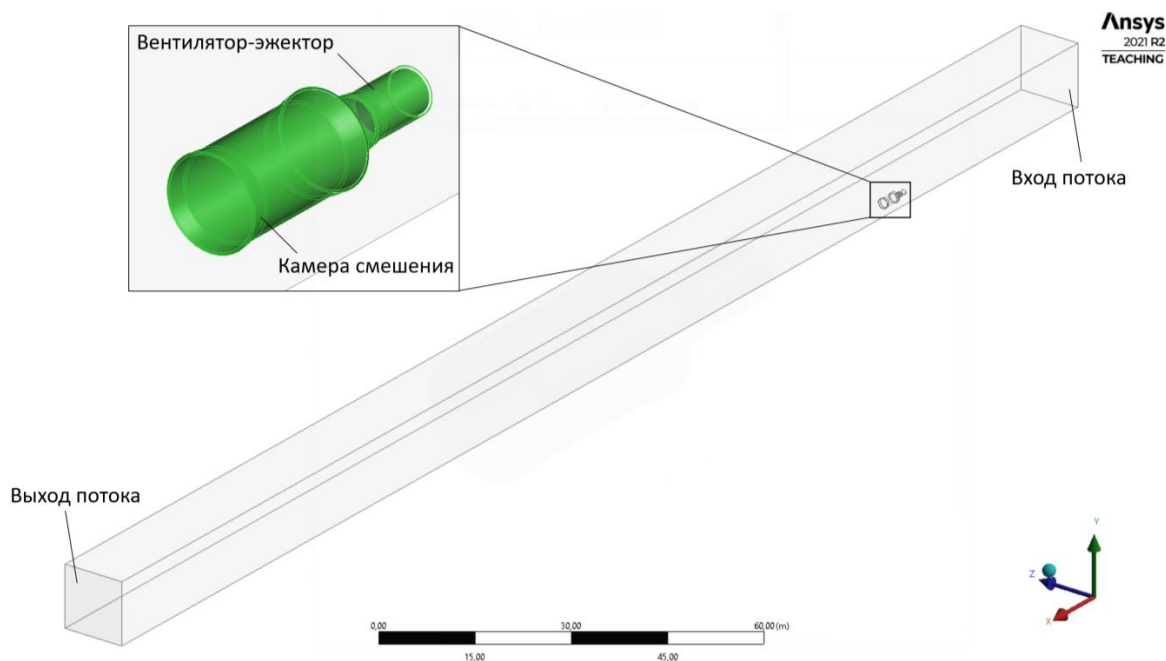


Рис. 2. Геометрия расчетной области

Fig. 2. Geometry of the computational domain

Ось вентилятора-эжектора совпадает с осью камеры смешения, а расстояние от этой оси до кровли и боковой стенки выработки составляет 1,3 м. Это соответствует ситуации размещения вентилятора и камеры на почве выработки у ее стенки.

Численное моделирование стационарного турбулентного течения воздуха осуществлялось в программном пакете ANSYS Fluent методом контрольных (конечных) объемов. Использовался алгоритм SIMPLE [20]. Воздушный поток считался несжимаемым и изотермическим, а его аэродинамические свойства соответствуют температуре +15 °С. Использовалась двухпараметрическая модель турбулентности *realizable k-epsilon* [21]. Вентилятор-эжектор учитывался посредством задания перепада давления $\Delta P(Q)$ при прохождении потоком срединного поперечного сечения внутри вентилятора:

$$\Delta P = 2633 + 592,4Q - 52,6Q^2.$$

Данная напорная характеристика соответствует паспортным данным для шахтного вентилятора местного проветривания ВМ-8 при угле поворота лопаток 20°.

Срединное поперечное сечение внутри вентилятора было задано как поверхность типа «интерфейс», связанная с основным трехмерным доменом и проницаемая для проходящего через нее потока. По данной причине остальные характеристики потока при его прохождении через указанную поверхность оставались неизменными. Объемный расход Q рассчитывался как произведение внутреннего сечения вентилятора (0,5 м²) на среднюю

по сечению вентилятора скорость, определявшуюся автоматически в программе.

Выбор параметров конечно-объемной сетки осуществлялся путем предварительного моделирования течения для пяти различных сеток с размерами от 571 до 2952 тыс. ячеек. Во внутренней зоне все сетки сформированы тетраэдрическими ячейками, а на твердых стенках задавался призматический пограничный слой. Качество сетки оценивалось по перепаду давления в расчетной области. По итогам процедуры настройки сетки была принята сетка из 1580 тыс. ячеек с 8 пограничными слоями и сгущением сетки на стенках вентилятора и камеры до 5 см. Она обеспечила отклонение менее 1 % от эталонного решения на наилучшей сетке.

Результаты численного моделирования

На рис. 3 представлены вычисленные распределения осевой (X) компоненты скорости воздуха вдоль вертикального среза горной выработки, проходящего через ось вентилятора. Рассмотрен исходный вариант (№ 1) размещения вентилятора и камеры на почве выработки у ее стенки (рис. 3, а) и дополнительный вариант (№ 2), когда вентилятор по-прежнему у стенки, но подвешен на высоту, равную половине высоты выработки (рис. 3, б). Средняя скорость воздуха на входе в выработку для обоих вариантов равна $V_0 = 0,25$ м/с. На выходе задано нулевое статическое давление.

Из данного рисунка видны основные закономерности течения воздуха в горной выработке с вентилятором-эжектором.

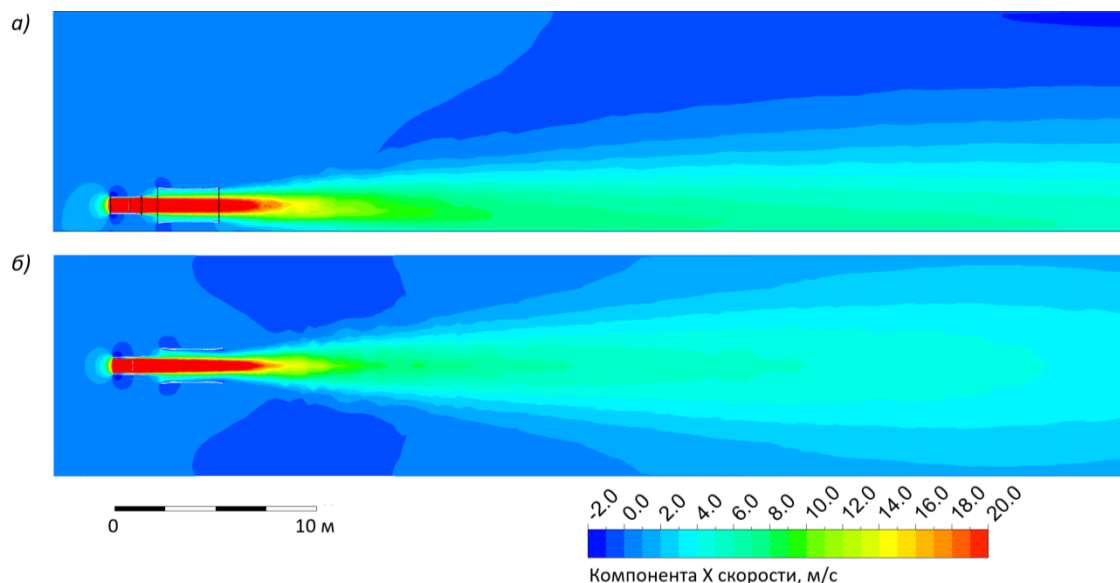


Рис. 3. Распределение продольной компоненты скорости потока в вертикальном сечении, проходящем через ось вентилятора: а) вентилятор на почве выработки; б) вентилятор на середине высоты выработки
Fig. 3. Distribution of the longitudinal component of the flow velocity in a vertical section passing through the axis of the fan: а) fan on the floor of the mine working; б) fan at the middle height of the mine working

За счет перепада давления, задаваемого на вентиляторе, через него начинает течь высокоскоростной поток воздуха (средняя скорость воздуха в сечении вентилятора в обоих случаях составила около 28,3 м/с). Воздушная струя выходит из вентилятора, проходит через камеру смешения, подсасывая в нее часть воздуха из выработки. Далее струя частично или полностью раскрывается в камере смешения, после чего истекает в горную выработку. В итоге воздушная струя постепенно раскрывается в выработке, смешиваясь с основным потоком воздуха,двигающимся по выработке. Дополнительная кинетическая энергия, получаемая воздушной струей после прохождения вентилятора, приведет к появлению дополнительного положительного напора в общем потоке после раскрытия воздушной струи в горной выработке.

Из рис. 3 также видно, что характер и скорость раскрытия струи существенно зависят от положения вентилятора-эжектора в выработке. В обоих случаях в некотором объеме выработки в ситуации, когда дебит вентилятора выше расхода воздуха в выработке, образуются возвратные течения. Область возвратных течений может располагаться в окрестности вентилятора с камерой смешения или быть сдвинутой вниз по потоку.

Оценить увеличение напора общей воздушной струи можно посредством анализа механической энергии

$$e = \int \left(p + \frac{\rho V^2}{2} \right) dS \quad (1)$$

и сил давления

$$F = \int p dS \quad (2)$$

в воздушном потоке по мере его продвижения вдоль выработки. Здесь p – статическое давление, Па; V – скорость воздуха, м/с; ρ – плотность воздуха, кг/м³; S – площадь поперечного сечения выработки, м².

На рис. 4, 5 представлены распределения характеристик потока (1) и (2) вдоль продольной координаты по длине выработки. За отметку «нуль» по оси x принято положение вентилятора. Рассмотрены те же два варианта размещения вентилятора: на почве выработки (рис. 4, а) и на высоте, равной половине высоты выработки (рис. 4, б).

Из рис. 4 видно, что конечные значения e и F выше начальных, что и указывает на появление дополнительного положительного напора в общем потоке после раскрытия воздушной струи, исходящей из камеры смешения. Кривые для одинаковых параметров немного различаются, что связано с влиянием положения вентилятора. Отрицательные значения механической энергии в данном случае условны и связаны с нормированием среднего статического давления в выходном сечении домена на значение 0.

Также существенно различны и закономерности изменения статического давления и энергии по ходу течения воздушного потока по горной выработке. Если механическая энергия испытывает резкий скачок после прохождения вентилятора, то статическое давление в среднем по сечению до и после вентилятора не меняется, за исключением короткого всплеска в небольшой зоне самого вентилятора, что связано с сильным возрастанием динамического давления внутри вентилятора.

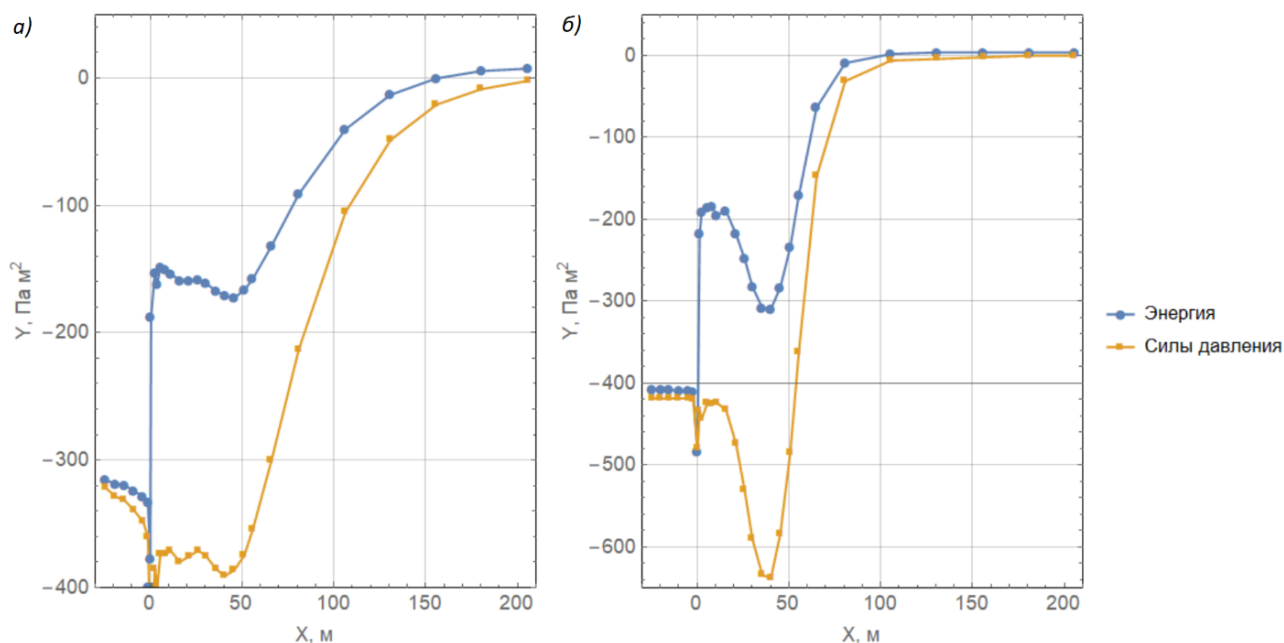


Рис. 4. Зависимость механической энергии и сил давления потока от продольной координаты по длине выработки: а) вариант размещения вентилятора и камеры на почве выработки; б) вариант размещения вентилятора и камеры по высоте на отметке посередине выработки

Fig. 4. Dependence of mechanical energy and pressure forces on the longitudinal coordinate along the length of the excavation: а) option for placing the fan and chamber on the excavation soil; б) option for placing the fan and chamber in height at the mark in the middle of the mine working

Рост статического давления происходит на некотором удалении от вентилятора и камеры смешения, в зоне смешения высокоскоростной струи, вытекающей из камеры смешения, и спутного потока воздуха. Локальный минимум на кривых энергии и сил давления в зоне за вентилятором связан с циркуляцией одного или двух крупномасштабных вихрей, обеспечивающих возвратные течения в части поперечного сечения выработки.

Возросшая механическая энергия e также продолжает существенно изменяться на протяженном участке горной выработки после истечения струи из вентилятора и камеры смешения – 9–19 характерных диаметров горной выработки. Вычисленное увеличение суммарной механической энергии потока после прохождения вентилятора составляет около 225 Дж/м для вентилятора на почве выработки и 265 Дж/м для вентилятора на высоте, равной половине высоты выработки. Эти величины находятся в хорошем соответствии с ожидаемым приростом давления части потока, проходящей через вентилятор. При дебите вентилятора, равном 14,15 м³/с, его депрессия составляет 480 Па. А интеграл этой величины по сечению вентилятора 0,5 м² дает примерно 240 Дж/м.

Дополнительный положительный напор, создаваемый в горной выработке в результате действия вентилятора-эжектора с камерой смешения, может быть представлен как функция расхода воздуха на

входе в горную выработку. Напорная характеристика некоторого эквивалентного вентилятора, вычисленная по перепаду статического давления до вентилятора и после раскрытия воздушной струи за вентилятором, представлена на рис. 5. Влияние аэродинамического сопротивления самой горной выработки на полученные напорные характеристики пренебрежимо мало и составляет менее 5 %. Также на рис. 5 представлена теоретическая зависимость [10], о которой будет сказано далее.

Сравнительный анализ с аналитическим решением

На рис. 5 представлены напорные характеристики для ранее рассмотренных вариантов № 1 и 2 размещения вентилятора-эжектора в поперечном сечении выработки. Каждая дискретная точка на синей и оранжевой кривых соответствует отдельному численному расчету, а ее абсцисса и ордината определялись путем вычисления объемного расхода Q , равного интегралу скорости потока по поперечному сечению горной выработки, и перепада давления ΔP , равного разнице средних статических давлений на входном и выходном сечениях рассматриваемой расчетной области. Далее по набору дискретных точек (по 6 на каждый вариант размещения вентилятора-эжектора) построены аналитические аппроксимирующие функции параболического вида:

$$P_1 = 2,85 - 7,19Q \cdot 10^{-5} - 2,92Q^2 \cdot 10^{-9} \text{ (Па)}, \quad (3)$$

$$P_2 = 3,48 - 4,37Q \cdot 10^{-5} - 5,98Q^2 \cdot 10^{-9} \text{ (Па)}, \quad (4)$$

где Q – объемный расход воздуха в выработке, м³/мин.

Теперь возникает вопрос о том, возможно ли получение подобных кривых с приемлемой точностью исходя из аналитических вычислений, не привлекая аппарат вычислительной динамики жидкости и газа. Как говорилось ранее, подобные модели были предложены в работах [10, 13–15]. Аналитические формулы в работах [10, 13] основаны на законе сохранения импульса (количества движения), что оказывается более корректным с учетом результатов моделирования, описанных в этой работе выше. Наиболее совершенной из представленных моделей является модель [10]. Согласно данной модели, эквивалентный напор вентилятора-эжектора рассчитывается так при $Q_m > Q_m - q_m > 0$:

$$\Delta P = -rQ'_m |Q'_m| + \frac{(SQ'_m - F(Q'_m - Q'_m))^2}{\rho SF^2 (F - S)}; \quad (5)$$

$$\begin{aligned} -rQ'_m |Q'_m| &= \frac{(Q'_m - Q'_m)^2}{\rho F} \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{F} \right) - \\ &- \frac{(Q'_m - Q'_m - q_m)^2}{\rho (S - f)} \left(\frac{1}{S - f} - \frac{1}{F - f} \right) + \\ &+ \frac{1}{\rho F} \left[\frac{(Q'_m - Q'_m)^2}{F} - \frac{(Q'_m - Q'_m - q_m)^2}{F - f} - \frac{q_m^2}{f} \right] + \\ &+ \frac{1}{\rho S} \left[\frac{(Q'_m - Q'_m - q_m)^2}{S - f} + \frac{q_m^2}{f} - \frac{(Q'_m - Q'_m)^2}{S} \right], \quad (6) \end{aligned}$$

где Q'_m – массовый расход воздуха в выработке, кг/с; q_m – дебит вентилятора, кг/с; Q'_m – массовый расход, не попадающий в камеру смешения, кг/с; F – сечение выработки, м²; S – сечение камеры смешения, м²; f – сечение проточной области вентилятора, м²; r – аэродинамическое сопротивление при течении воздуха с внешней стороны от камеры смешения, Н·с²/м⁸.

Уравнение (6) характеризует равенство потерь давления для спутного потока Q'_m , проходящего вне камеры смешения (левая часть) и потока в камере смешения $Q'_m - Q'_m$ (правая часть). Уравнение (5) характеризует рост давления непосредственно после прохождения камеры смешения (первое слагаемое) и рост давления после раскрытия воздушной струи за камерой смешения (второе слагаемое). Здесь явно не фигурирует величина напора вентилятора. Влияние вентилятора задается только посредством дебита вентилятора q_m . Физически это аргументируется так, что повышенное статическое

давление струи воздуха q_m , истекающей из выходного отверстия вентилятора, очень быстро выравнивается по поперечному сечению выработки. При этом полное давление струи q_m остается существенно выше, чем в обтекающем вентилятор потоке $Q_m - q_m$.

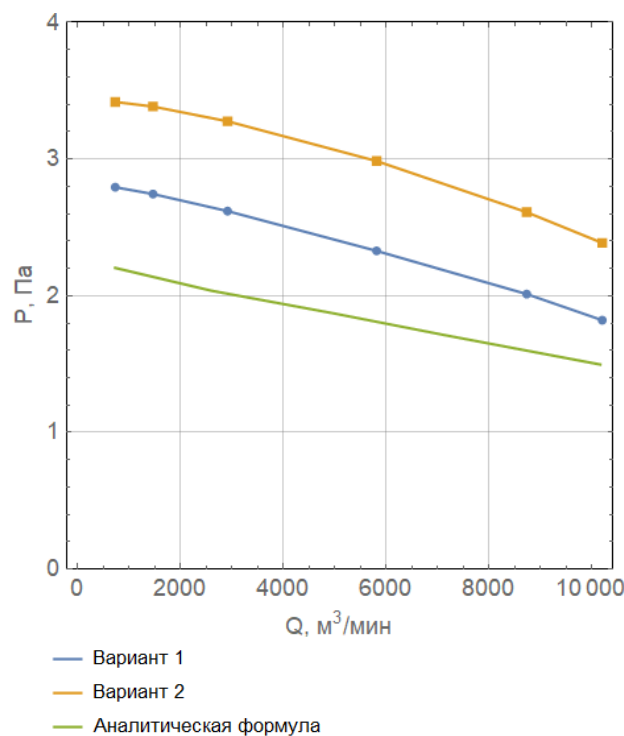


Рис. 5. Эквивалентные напорные характеристики вентиляторов-эжекторов с камерами смешения, результаты численного моделирования по вариантам 1 и 2 (аппроксимирующие зависимости (3) и (4)), аналитическая формула (5), (6)

Fig. 5. Equivalent pressure characteristics of jet fans with mixing chambers, results of numerical simulation for options 1 and 2 (approximating functions (3) and (4)), analytical formula (5), (6)

Величина Q'_m определяется из решения нелинейного алгебраического уравнения (6), после чего подставляется в (5). При рассматриваемых параметрах задачи уравнение (6) дает два корня: $Q'_{m1} = 3,26$ кг/с и $Q'_{m2} = 27,5$ кг/с. Второй корень, очевидно, лишен практического смысла, поскольку в этом случае эжекторный эффект не реализуется, а примерно половина воздушного потока, выходящего из вентилятора, не попадает в камеру смешения. В действительности с учетом близкого расположения вентилятора-эжектора и камеры смешения расход в камере смешения не ниже, чем в вентиляторе. Отбрасывая второй корень и подставляя первый в уравнение (5), получаем

$$\Delta P = 2,25 - 3,9 Q_m \cdot 10^{-3} + 1,36 Q_m^2 \cdot 10^{-6}. \quad (7)$$

Здесь расход воздуха Q_m также имеет размерность кг/с.

Аэродинамическое сопротивление r в (5), (6) задавалось исходя из расширения и сжатия воздушного потока при его течении в области вне камеры смешения [10]

$$r = \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{F-S} - \frac{1}{S} \right)^2.$$

На рис. 5 зеленым цветом представлена характеристика (7). Она дает заниженные значения, однако добиться приемлемого соответствия (отклонения менее 5 %) можно надлежащим подбором величины S сечения камеры смешения. В данном случае сечение камеры смешения становится эффективным параметром модели. В целом анализ теоретического решения (5), (6) показывает, что оно очень чувствительно к выбору сечения камеры смешения (рис. 6, а). Важно отметить, что на рис. 5, 6 мы выводим напорные характеристики в терминах объемного расхода, в то время как в тексте этого раздела статьи чаще оперируем массовым расходом, что связано с записью исходной анализируемой модели (5), (6) в [10] в терминах массовых расходов.

Полного соответствия аналитической формулы и численных кривых добиться нельзя из-за особенностей формулы – параболическая зависимость (5) имеет кривизну другого знака, чем численные кривые по вариантам 1 и 2. Это ясно из вида коэффициента при Q_m^2 в квадратичной функции (6):

$$\frac{S}{F^2 \rho (F-S)} \approx 10^{-6} \text{ Н} \cdot \text{с}^2 / \text{м}^8. \quad (8)$$

Этот коэффициент оказывает доминирующее влияние на член при квадрате в (7), и он всегда больше нуля. Однако здесь также следует учитывать, что первое слагаемое справа в (6) также будет зависеть от Q_m , причем соответствующее слагаемое с Q_m^2 может давать противоположный по знаку вклад по сравнению с (8).

Помимо этого, уравнение (6) дает неточный прогноз значения Q' . Если для базовых параметров задачи из (6) было получено значение $Q'_m = 3,26$ кг/с, то численное моделирование дало $Q'_m = -7,6$ кг/с. Если при построении характеристики (5) принять Q' по результатам численного моделирования, кривые сместятся вверх и изменят порядок (рис. 6, б). При этом они станут лучше сходиться с численными кривыми на рис. 5, так что корректировка диаметра камеры смешения не потребуется.

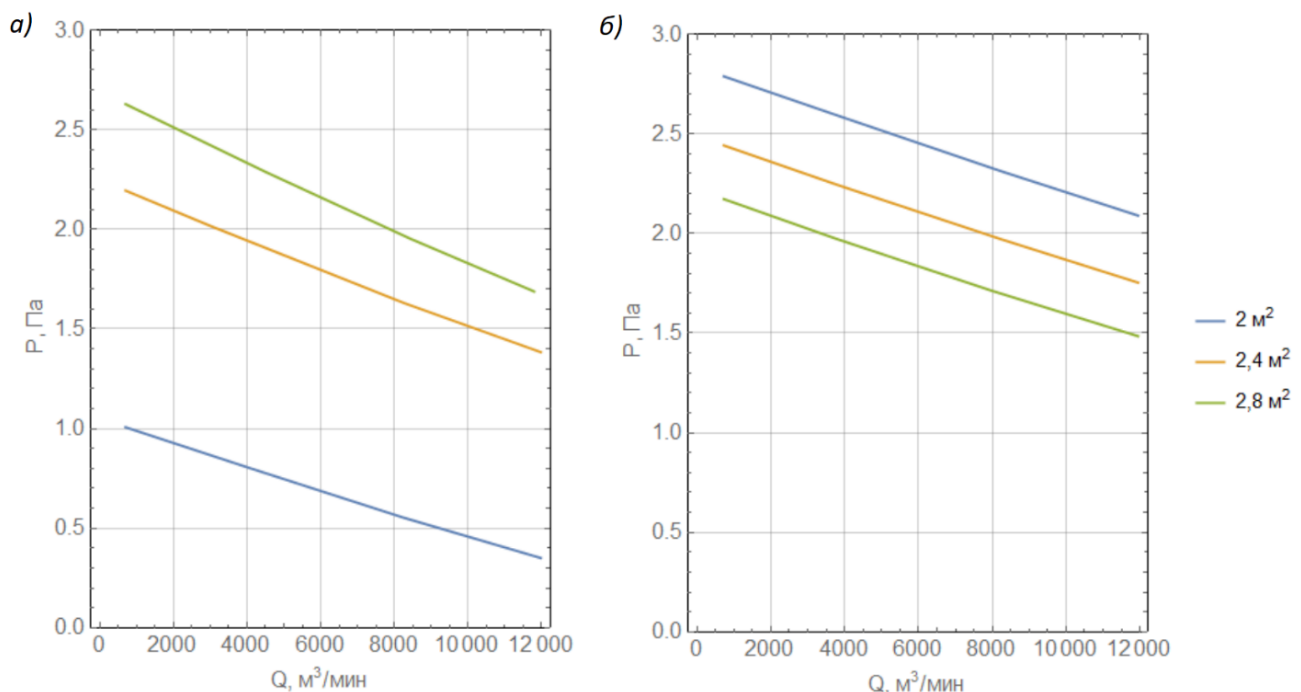


Рис. 6. Теоретические напорные характеристики вентиляторов-эжекторов с камерами смешения различного сечения: а) расход Q'_m , аналитически рассчитанный из уравнения (6); б) расход Q'_m , численно рассчитанный в программе ANSYS

Fig. 6. Theoretical pressure characteristics of jet fans with mixing chambers of different sections: а) analytically calculated flow rate Q'_m using formula (6); б) numerically calculated flow rate Q'_m

Для рассматриваемой выработки большого сечения основной вклад в правую часть (6) вносят второе и четвертое слагаемое. Согласно [10], второе слагаемое характеризует потери на сужение или расширение эжектируемого потока, а четвертое слагаемое описывает смешение потоков в камере смешения. В широком диапазоне возможных значений расходов воздуха их вклад составляет не менее 97 %. Причем второе слагаемое приводит к уменьшению эжекционного напора, а четвертое – к его увеличению. Поскольку потери давления на сужение/расширение в [10] описаны с помощью закона Борда–Карно, выведенного для течения в каналах с твердыми стенками [22], они могут не в полной мере быть справедливыми для рассматриваемой задачи без препятствий в виде твердых стенок перпендикулярно потоку. Если исключить из рассмотрения первое и третье слагаемые в (6) и уменьшить вклад второго слагаемого, введя некоторый поправочный коэффициент $0 < \xi < 1$ при втором слагаемом, можно добиться соответствия по величине Q'_m с численным экспериментом. При значении $\xi = 0,07$ уравнение (6) дает $Q'_m = -7,6$ кг/с.

Несущественный вклад первого слагаемого в (6), связанного с расширением потока за камерной смешения, обусловлен тем, что воздушная струя не успевает раскрыться до момента образования и отслоения возвратных течений воздуха. Малый вклад третьего слагаемого в (6), отвечающего за разделение потоков на входе в вентилятор, обусловлен тем, что в данном случае суммарный импульс разделяющихся струй практически не меняется. В целом третье слагаемое в (6) должно рассматриваться только тогда, когда возвратный поток Q'_m доходит до вентилятора, а эта ситуация не всегда справедлива, как, в частности, видно из результатов численного моделирования.

Предложенный подход корректировки модели (5), (6) посредством исключения двух слагаемых и введения поправочного множителя $\xi = 0,07$ для одного из оставшихся слагаемых показал эффек-

тивность в рассматриваемых условиях. Также он был успешно проверен применительно к условиям более слабого вентилятора ВМ-6 [12]. Представляет интерес дальнейшее исследование применительно к другим типам вентиляторов и другим сечениям выработок, для которых характер и скорость раскрытия струи эжектора может сильно варьироваться. Мы предполагаем, что предложенный подход справедлив только для выработок достаточно большого сечения, что обеспечивает малый вес первого и третьего слагаемых в (6). Также необходимо определить является ли параметр ξ зависимым от характерных геометрических размеров горной выработки.

Заключение

Основные результаты проведенного исследования заключаются в следующем:

- Анализ результатов численного трехмерного моделирования течения воздуха в горной выработке с вентилятором-эжектором и камерой смешения позволил выявить закономерности изменения интегральных характеристик воздушных потоков по ходу движения по горной выработке. Показано влияние положения вентилятора-эжектора на его эквивалентную напорную характеристику.
- Проведенное сравнение аналитической формулы для расчета эквивалентного напора вентилятора-эжектора и результатов трехмерного численного моделирования позволило выявить недостатки аналитической модели и их возможные причины, связанные с гипотезами, использованными при выводе формулы. Предложен способ корректировки аналитической формулы.

В дальнейшем исследование будет продолжено на предмет совершенствования аналитической формулы для расчета эквивалентного напора вентилятора с учетом его положения в поперечном сечении горной выработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Control strategies for ventilation networks in small-scale mines using an experimental benchmark / O.O. Rodriguez-Diaz, D.F. Novella-Rodriguez, E. Witrant, E. Franco-Mejia // Asian Journal of Control. – 2021. – Vol. 23. – № 1. – P. 72–81.
2. Круглов Ю.В., Исаевич А.Г., Левин Л.Ю. Сравнительный анализ современных алгоритмов расчета вентиляционных сетей // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2006. – № 5. – С. 32–37.
3. Semin M., Levin L. Mathematical modeling of air distribution in mines considering different ventilation modes // Mathematics. – 2023. – Vol. 11. – № 4. – Article № 989.
4. Study on the dust content in dead-end drifts in the potash mines for various ventilation modes / A. Isaevich, M. Semin, L. Levin, A. Ivantsov, T. Lyubimova // Sustainability. – 2022. – Vol. 14. – № 5. – Article № 3030.
5. Кобылкин С.С., Тимченко А.Н., Кобылкин А.С. Применение компьютерного моделирования при выборе параметров работы пылесоса, встраиваемого в проходческие комбайны // Безопасность труда в промышленности. – 2021. – № 3. – С. 21–27.
6. Обзор моделей и методов расчета аэрогазодинамических процессов в вентиляционных сетях шахт и рудников / Б.П. Казаков, Е.В. Колесов, Е.В. Накаряков, А.Г. Исаевич // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2021. – № 6. – С. 5–33.

7. Левин Л.Ю., Семин М.А., Газизуллин Р.Р. Разработка метода расчета местных аэродинамических сопротивлений при решении сетевых задач воздухораспределения // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2014. – № 9. – С. 200–205.
8. Ding C., He X., Nie B. Numerical simulation of airflow distribution in mine tunnels // International Journal of Mining Science and Technology. – 2017. – Т. 27. – № 4. – С. 663–667.
9. Амосов П.В., Бакланов А.А. Разработка модели аэротермодинамики атмосферы для исследования процессов пыления на хвостохранилищах с использованием программы COMSOL // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2023. – Т. 26. – № 1. – С. 25–44.
10. Шалимов А.В. Исследование влияния эжекторных установок на воздухораспределение в рудничных вентиляционных сетях произвольной топологии: дисс. ... канд. техн. наук. – Пермь, 2003. – 142 с.
11. Stewart C. New applications of jet fans in underground mines for haulage ramps and block cave ventilation control // Underground Ventilation. – London: CRC Press, 2023. – С. 515–525.
12. Казаков Б.П., Семин М.А., Мальцев С.В. Математическое моделирование проветривания панелей гипсовой шахты эжекторными установками // Известия Тульского государственного университета. Науки о земле. – 2018. – № 3. – С. 237–247.
13. Медведев И.И. Проветривание калийных рудников. – М.: Недра, 1970. – 208 с.
14. Алыменко Д.Н. Работа вентиляционной установки комбинированного типа в рудничной вентиляционной сети: дисс. ... канд. техн. наук. – Пермь, 1999. – 159 с.
15. Мохирев Н.Н. Исследование работы эжектирующих установок в рудничных вентиляционных сетях: дисс. ... канд. техн. наук. – Пермь, 1971. – 217 с.
16. Гендлер С.Г., Савенков Е.А. Физическое моделирование продольной схемы проветривания тоннелей с помощью вентиляторов-эжекторов, установленных на поверхности перед порталом // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – № S4-4. – С. 15–22.
17. A numerical investigation into the performance of two types of jet fans in ventilation of an urban tunnel under traffic jam condition / E. Eftekharian, A. Dastan, O. Abouali, J. Meigolinedjad, G. Ahmadi // Tunnelling and Underground Space Technology. – 2014. – Vol. 44. – P. 56–67.
18. Fluid dynamic performances of traditional and alternative jet fans in tunnel longitudinal ventilation systems / V. Betta, F. Cascetta, M. Musto, G. Rotondo // Tunnelling and Underground Space Technology. – 2010. – Vol. 25 (4). – P. 415–422.
19. Study of the optimal pitch angle of jet fans in road tunnels based on turbulent jet theory and numerical simulation / T. Chen, Y. Li, Z. Xu, J. Kong, Y. Liang, B. Wang, C. Fan // Building and Environment. – 2019. – Vol. 165. – Article № 106390.
20. Исследование аэродинамических показателей турбулентного струйного течения в цилиндрическом канале численным и интегральными методами / В.Н. Петров, А.С. Шабалин, В.Ф. Сопин, С.В. Петров, С.Л. Малышев // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Vol. 19. – № 18. – С. 156–159.
21. CFD simulations of air curtain dust removal effect by ventilation parameters during tunneling / S. Yin, W. Nie, L. Guo, Q. Liu, Y. Hua et al. // Advanced Powder Technology. – 2020. – Vol. 31. – № 6. – С. 2456–2468.
22. Кузьмин С.А. Управление насосами объектов нефтепродуктообеспечения // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2008. – № 4. – С. 21–25.

Информация об авторах

Михаил Александрович Семин, доктор технических наук, заведующий лабораторией математического моделирования геотехнических процессов Горного института УрО РАН, Россия, 614007, г. Пермь, ул. Сибирская 78-а. seminma@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5200-7931>

Станислав Владимирович Мальцев, кандидат технических наук, заведующий сектором рудничной вентиляции Горного института УрО РАН, Россия, 614007, г. Пермь, ул. Сибирская, 78-а. stasmalcev32@gmail.com

Владимир Алексеевич Родионов, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры безопасности производств Санкт-Петербургского горного университета, Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2. 79213258397@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2398-5829>

Поступила в редакцию: 13.09.2023

Поступила после рецензирования: 15.11.2023

Принята к публикации: 14.06.2024

REFERENCES

1. Rodriguez-Diaz O.O., Novella-Rodriguez D.F., Witrant E., Franco-Mejia E. Control strategies for ventilation networks in small-scale mines using an experimental benchmark. *Asian Journal of Control*, 2021, vol. 23, no. 1, pp. 72–81.
2. Kruglov Yu.V., Isaevich A.G., Levin L.Yu. Comparative analysis of modern algorithms for calculating ventilation networks. *Minerals and mining engineering*, 2006, no. 5, pp. 32–37. (In Russ.)
3. Semin M., Levin L. Mathematical modeling of air distribution in mines considering different ventilation modes. *Mathematics*, 2023, vol. 11, no. 4, article no. 989.
4. Isaevich A., Semin M., Levin L., Ivantsov A., Lyubimova T. Study on the dust content in dead-end drifts in the potash mines for various ventilation modes. *Sustainability*, 2022, vol. 14, no. 5, article no. 3030.
5. Kobylkin S.S., Timchenko A.N., Kobylkin A.S. Use of computer simulation in the selection of operating parameters for the dust extractor built into the roadheaders. *Bezopasnost Truda v Promyshlennosti*, 2021, no. 3, pp. 21–27. (In Russ.)

6. Kazakov B.P., Kolesov E.V., Nakaryakov E.V., Isaevich A.G. Models and methods of aerogasdynamic calculations for ventilation networks in underground mines: Review. *Mining information and analytical bulletin (scientific and technical journal)*, 2021, no. 6, pp. 5–33. (In Russ.)
7. Levin L.Yu., Semin M.A., Gazizullin R.R. Development of local resistance determination method for mine ventilation networks. *Mining information and analytical bulletin (scientific and technical journal)*, 2014, no. 9, pp. 200–205. (In Russ.)
8. Ding C., He X., Nie B. Numerical simulation of airflow distribution in mine tunnels. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2017, vol. 27, no. 4, pp. 663–667.
9. Amosov P.V., Baklanov A.A. Development of an atmospheric aerothermodynamics model for studying dust processes in tailings dumps using the COMSOL program. *Bulletin of the Murmansk State Technical University*, 2023, vol. 26, no. 1, pp. 25–44. (In Russ.)
10. Shalimov A.V. *Study of the influence of ejector installations on air distribution in mine ventilation networks of arbitrary topology*. Cand. Diss. Perm, 2003. 142 p. (In Russ.)
11. Stewart C. New applications of jet fans in underground mines for haulage ramps and block cave ventilation control. *Underground Ventilation*. London, CRC Press, 2023. pp. 515–525.
12. Kazakov B.P., Semin M.A., Maltsev S.V. mathematical simulation of gypsum mine block ventilation using venturi fans. *Proceedings of the Tula state university-sciences of earth*, 2018, no. 3, pp. 237–247. (In Russ.)
13. Medvedev I.I. *Ventilation of potash mines*. Moscow, Nedra Publ., 1970. 208 p. (In Russ.)
14. Alymenko D.N. *Operation of a combined type ventilation unit in a mine ventilation network*. Cand. Diss. Perm, 1999. 159 p. (In Russ.)
15. Mokhirev N.N. *Study of the operation of ejector installations in mine ventilation networks*. Cand. Diss. Perm, 1971. 217 p. (In Russ.)
16. Gendler S.G., Savenkov E.A. Physical modeling of the longitudinal ventilation scheme of tunnels using ejector fans installed on the surface in front of the portal. *Mining Information and Analytical Bulletin (scientific and technical journal)*, 2015, no. S4-4, pp. 15–22. (In Russ.)
17. Eftekharian E., Dastan A., Abouali O., Meigolinedjad J., Ahmadi G. A numerical investigation into the performance of two types of jet fans in ventilation of an urban tunnel under traffic jam condition. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2014, vol. 44, pp. 56–67.
18. Betta V., Cascetta F., Musto M., Rotondo G. Fluid dynamic performances of traditional and alternative jet fans in tunnel longitudinal ventilation systems. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2010, vol. 25, no. 4, pp. 415–422.
19. Chen T., Li Y., Xu Z., Kong J., Liang Y., Wang B., Fan C. Study of the optimal pitch angle of jet fans in road tunnels based on turbulent jet theory and numerical simulation. *Building and Environment*, 2019, vol. 165, article No. 106390.
20. Petrov V.N., Shabalin A.S., Sopin V.F., Petrov S.V., Malyshev S.L. Study of aerodynamic parameters of a turbulent jet flow in a cylindrical channel using numerical and integral methods. *Bulletin of the Kazan Technological University*, 2016, vol. 19, no. 18, pp. 156–159. (In Russ.)
21. Yin S., Nie W., Guo L., Liu Q., Hua Y. CFD simulations of air curtain dust removal effect by ventilation parameters during tunneling. *Advanced Powder Technology*, 2020, vol. 31, no. 6, pp. 2456–2468.
22. Kuzmin S.A. Control of pumps for oil product supply facilities. *Equipment and technologies for the oil and gas complex*, 2008, no. 4, pp. 21–25. (In Russ.)

Information about the authors

Mikhail A. Semin, Dr. Sc., Head of the Laboratory of Mathematical Modeling of Geotechnical Processes, Mining Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 78-a, Sibirskaya street, Perm, 614007, Russian Federation. seminma@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5200-7931>

Stanislav V. Maltsev, Cand. Sc., Head of the Mine ventilation sector, Mining Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 78-a, Sibirskaya street, Perm, 614007, Russian Federation. stasmaltsev32@gmail.com

Vladimir A. Rodionov, Cand. Sc., Associate Professor, St. Petersburg Mining University, 2, 21 line, Vasilievsky Island, St. Petersburg, Russian Federation. 79213258397@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2398-5829>

Received: 13.09.2023

Revised: 15.11.2023

Accepted: 14.06.2024

УДК 67.05:66.040.287
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4386
Шифр специальности ВАК: 4.3.1

Характеристики гранулированного активированного угля из смеси отходов растительного сырья

Р.Г. Сафин, В.Г. Сотников✉

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, г. Казань

✉vcvcvc12345678@gmail.com

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена необходимостью увеличения использования возобновляемых источников энергии в экономике для снижения вредного воздействия на окружающую среду. *Цель:* оценка возможности получения термохимическим методом высококачественных углеродистых адсорбентов из гранулированной смеси различных отходов растительного происхождения. *Объекты:* образцы неликвидной кусковой древесины березы, скорлупы грецкого ореха, лузги семян подсолнечника, костры льна, каменный уголь-антрацит. *Методы:* физические эксперименты: кондуктивного пиролиза, водопаровой активации и дифференциально-термического анализа. Зольность и влажность образцов определены согласно ГОСТ Р 56881-2016 и ГОСТ 33503-2015. Измерение изотерм адсорбции по азоту проводили на анализаторе N OVA-1200e. Равновесная активность по толуолу определена согласно ГОСТ 8703-74, адсорбционная активность по йоду – согласно ГОСТ 6217-74. Определение плотности гранул осуществлялось по ГОСТ 15139-69. *Результаты.* Установлены рациональные параметры получения углеродистых адсорбентов из гранул растительного сырья. Определен удельный выход продуктов пиролиза смеси растительного сырья с пиролизной смолой. Удельный выход продуктов карбонизации гранулированной уплотнённой массы показал рост в 25 % в сравнении с неуплотнённой смесью растительного сырья. Показано, что наиболее значимыми параметрами, влияющими на развитие микропористой структуры углеродных гранул из уплотнённой массы растительного сырья, являются плотность исходных гранул растительного сырья и степень выгорания активируемых карбонизаторов. Рациональными параметрами для получения активированного угля с наиболее высокими адсорбционными способностями являются гранулы плотностью 1200 кг/м³ при степени выгорания продукта карбонизации 70 %. Установлено, что полученные образцы адсорбентов из гранул растительного сырья имеют высокие адсорбционные характеристики, сравнимые с активированными углями, полученными из ископаемого сырья.

Ключевые слова: растительное сырьё, активированный уголь, медленный кондуктивный пиролиз, водопаровая активация, степень выгорания, адсорбционная активность по йоду, равновесная активность по толуолу

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-26-00036, <https://rscf.ru/project/23-26-00036/>

Для цитирования: Сафин Р.Г., Сотников В.Г. Характеристики гранулированного активированного угля из смеси отходов растительного сырья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 196–205. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4386

UDC 67.05: 66.040.287
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4386

Characteristics of granulated activated carbon from a mixture of plant raw material waste

R.G. Safin, V.G. Sotnikov✉

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation

✉vcvcvc12345678@gmail.com

Abstract. Relevance. The need to increase the use of renewable energy sources in the economy to reduce the harmful effects on the environment. **Aim.** To assess the possibility of obtaining by the thermochemical method high-quality carbon adsorbents from a granular mixture of various wastes of plant origin. **Objects.** Samples of illiquid lumpy birch wood, walnut shells, sunflower seed husk, flax fires, anthracite coal. **Methods.** Physical experiments: conductive pyrolysis, water-steam activation and differential thermal analysis. The ash content and moisture content of the samples were determined according to SS R 56881-2016 and SS 33503-2015. Nitrogen adsorption isotherms were measured using a NOVA-1200e analyzer. The equilibrium activity for toluene was determined according to SS 8703-74, the adsorption activity for iodine was determined according to SS 6217-74. The determination of the density of the granules was carried out according to SS 15139-69. **Results.** The authors have established rational parameters for obtaining carbon adsorbents from granules of vegetable raw materials. The specific yield of pyrolysis products of a mixture of vegetable raw materials with pyrolysis resin was determined. The specific yield of carbonization products of the granular compacted mass showed an increase of 25% in comparison with the non-compacted mixture of vegetable raw materials. Rational parameters for obtaining activated carbon with the highest adsorption capacity are granules with a density of 1200 kg/m³ with a degree of burnout of the carbonization product of 70%. It was established that the obtained samples of adsorbents from granules of plant raw materials have high adsorption characteristics comparable to activated carbons obtained from fossil raw materials.

Keywords: vegetable raw materials, activated carbon, slow conductive pyrolysis, water-steam activation, degree of burnout, iodine adsorption activity, toluene equilibrium activity

Acknowledgements: The study was supported by the Russian Science Foundation grant no. 23-26-00036, <https://rscf.ru/project/23-26-00036/>

For citation: Safin R.G., Sotnikov V.G. Characteristics of granulated activated carbon from a mixture of plant raw material waste. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 196–205. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4386

Введение

Активированный уголь – адсорбент углеродистого типа, имеющий развитую микропористую структуру. Для промышленного производства активных углей чаще всего используют древесину, каменный уголь, бурый уголь, торф, скорлупу кокосовых орехов, причем до 70 % сырьевой базы составляют ископаемые угли, преимущества которых заключаются в высокой пористости и относительно низкой стоимости. Однако добыча ископаемого угля наносит вред экологии, также ископаемое топливо имеет ограниченный ресурс, который в скором времени будет исчерпан. В качестве перспективной альтернативы ископаемому сырью для получения активных углей могут быть рассмотрены различные отходы растительного происхождения [1–10].

Переработка растительных отходов является важным этапом улучшения жизни человека, как с экологической, так и с технической стороны. Целесообразность переработки обусловлена малой интенсивностью переработки данного сырья и большими предпосылками получения качественных материалов и новых источников энергии. Переработка вторичного растительного сырья способствует развитию экономики страны. Этому способствуют также экологические предпосылки. Земля сегодня является огромным резервуаром для скопления большого количества сельскохозяйственных отходов, которые пагубно влияют на состояние окружающей среды. Однако они являются хорошим сырьём для получения ценных материалов. Одним из таких материалов, получаемых при кон-

версии растительного сырья, является активированный уголь. Производство активных углей может вестись медленным кондуктивным пиролизом с последующей водопаровой активацией. Данный метод предполагает наличие большой сырьевой базы. При ориентации на один или два вида растительного сырья производство может иметь низкую эффективность. Исходя из этого, целесообразней будет переработка смесей различных видов растительного сырья. Известно также, что большинство растительных отходов имеют довольно низкую плотность и при термической переработке структура частиц представляет собой крупнодисперсную пыль. Поэтому при переработке растительных отходов в активированный уголь целесообразно получение гранулированных адсорбентов, которые также имеют преимущества при регенерации вследствие отсутствия пылевыведения. Процесс гранулирования обеспечивает также стабильные прочностные и геометрические характеристики [11–26].

Целью данной работы является исследование адсорбционных и физико-механических характеристик гранулированных адсорбентов, полученных из смеси растительных отходов методом медленного кондуктивного пиролиза с последующей водопаровой активацией.

Методы и материалы

В качестве сырья для получения образцов активированного угля использовались: неликвидная кусковая древесина березы, скорлупа грецкого ореха, лузга семян подсолнечника, костра льна. Также

был использован каменный уголь в качестве сравнительного образца. Характеристики образцов исследованы после достижения воздушно-сухого состояния в лабораторных условиях. Зольность и влажность образцов определены согласно ГОСТ Р 56881-2016 и ГОСТ 33503-2015.

Для подготовки к серии экспериментов сырье было измельчено до размеров 0,1 мм и высушено до достижения воздушно-сухого состояния, затем 4 вида сырья в равных количествах смешивались с пиролизной смолой в соотношении 10:1. Готовую смесь пластифицировали в экструдере и гранулировали в цилиндры диаметром 2,8 мм и длиной 4...6 мм. Давление варьировалось в пределах 20...80 МПа. Плотность полученных гранул находилась в пределах 600...1500 кг/м³.

Термогравиметрический анализ был проведен с помощью дериватографа Термоскан-2 в инертной среде гелия для исключения окисления образцов. При этом высушенные измельченные образцы сырья массой 0,3±0,03 г помещали в керамический тигель высотой 10 мм, диаметром 5 мм. Нагревание производили с 30 до 650 °С со скоростью подъема температуры 5 град/мин. Экзотермический температурный диапазон образцов определяли на ТГ-ДСК-анализаторе ZCT-1.

Медленный кондуктивный пиролиз растительного сырья проводили на установке, представленной на рис. 1, при температурном режиме 530 °С для растительного сырья и 650 °С для каменного угля со скоростью прогрева 5 °С/мин. Процесс пи-

ролиза длился до завершения выхода пиролизных газов, контроль выхода происходил с помощью замеров данных с мерника дистиллята и сборника газов. Установка состоит из муфельной печи – 2, в которую помещается камера пиролиза – 1. Конденсация пиролизных газов происходит в сепараторе – 3. Жидкая фракция стекает в мерник дистиллята – 4, а газ через гидрозатвор – 5 отбирается в сборник газа – 6.

Активация карбонизатов из растительных предшественников протекает при температуре водяного пара в диапазоне 800–900 °С [24], активация карбонизатов из каменноугольных предшественников протекает при температуре 800–1000 °С [25]. Исходя из ранее проведенных исследований [7], была выбрана температура водяного пара 900 °С. Угольные гранулы подвергали процессу водопаровой активации в течение 15–70 мин [7, 13] с целью определения степени выгорания Υ , %, которая получена как обратная величина для удельной массы твердого продукта карбонизации в установке, представленной на рис. 2.

Карбонизаты помещали в среднюю часть узла активации – 1, в котором имеются: перфорированная крышка – 3, трубопроводы подвода перегретого пара – 6 и отвода газов активации – 5. Узел активации помещали в муфельную печь – 7, которую разогревали до температуры 870 °С. Подача пара осуществлялась из парогенератора – 8 в змеевик – 4, который перегревал пар и подавал его в узел активации.

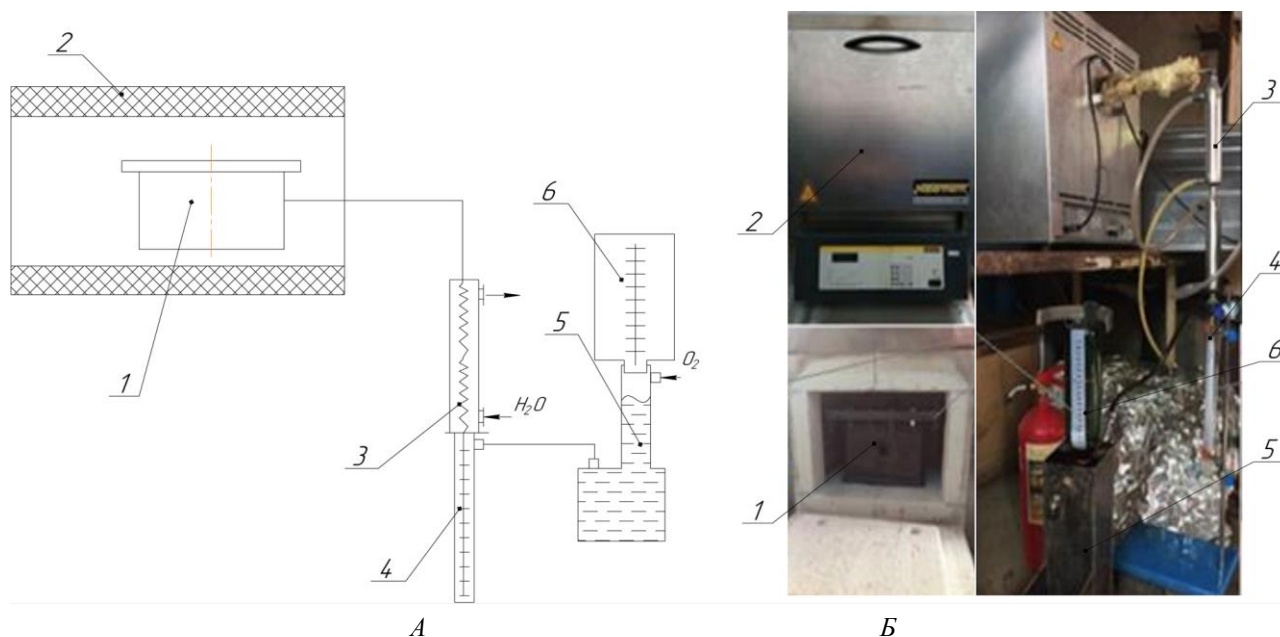


Рис. 1. Схема (А) и внешний вид (Б) экспериментальной установки для пирогенетической переработки растительных отходов: 1 – камера пиролиза; 2 – муфельная печь; 3 – сепаратор; 4 – мерник дистиллята; 5 – гидрозатвор; 6 – сборник газа

Fig. 1. Scheme (A) and external view (B) of the experimental setup for pyrogenetic processing of plant waste: 1 – pyrolysis chamber; 2 – muffle furnace; 3 – separator; 4 – distillate dipstick; 5 – water seal; 6 – gas collector

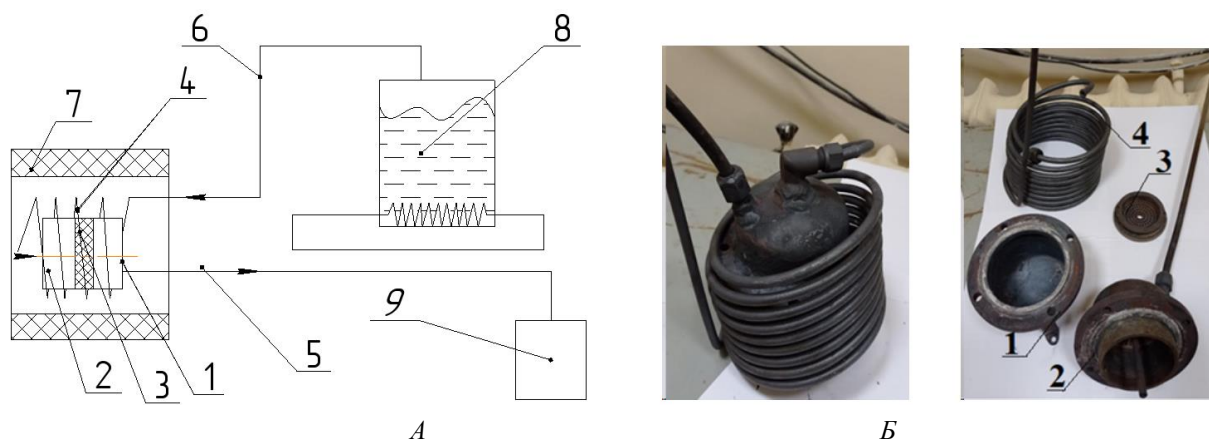


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для активации твердого остатка (А) и внешний вид узла активации (Б): 1 – средняя часть узла активации; 2 – верхняя часть узла активации; 3 – перфорированная крышка; 4 – змеевик; 5 – трубопровод отвода газов активации; 6 – патрубок подвода перегретого пара; 7 – муфельная печь; 8 – парогенератор; 9 – сепаратор

Fig. 2. Scheme of the experimental setup for solid residue activation (А) and the appearance of the activation unit (Б): 1 – middle part of the activation unit; 2 – upper part of the activation node; 3 – perforated cover; 4 – coil; 5 – pipeline for removal of activation gases; 6 – branch pipe for supplying superheated steam; 7 – muffle furnace; 8 – steam generator; 9 – separator

Пар фильтровался через уголь, в результате из него выделялись газы активации, которые вместе с остатком водяного пара выводились из узла активации в сепаратор – 9. На данной установке экспериментальным путем определялась степень выгорания карбонизированного продукта. Продолжительность активации для требуемых значений выгорания определялась аналитическим путем, методика расчета представлена в работе [7].

Определение удельных масс продуктов пиролиза осуществлялось методом прямого взвешивания карбонизаторов и пиролизного дистиллята, масса газа получена сопоставлением его плотности с объемом вытесненной жидкости. Также была проведена прямая калькуляция продуктов пиролиза. Анализ параметров пористой структуры углеродных сорбентов проводился с использованием быстродействующего анализатора сорбции газов NOVA-1200e методом снятия изотермы адсорбции азота при температуре 77 К. Равновесная активность по толуолу определялась согласно ГОСТ 8703-74. Адсорбционная активность по йоду определялась согласно ГОСТ 6217-74. Определение плотности гранул осуществлялось по ГОСТ 15139-69.

Обсуждение результатов

На рис. 3 представлены результаты исследования по уплотнению смеси растительной биомассы в гранулы.

Из кривой видно, что создание гранул высокой плотности требует значительных давлений, а соответственно, и затрат на создание аппаратного оформления.

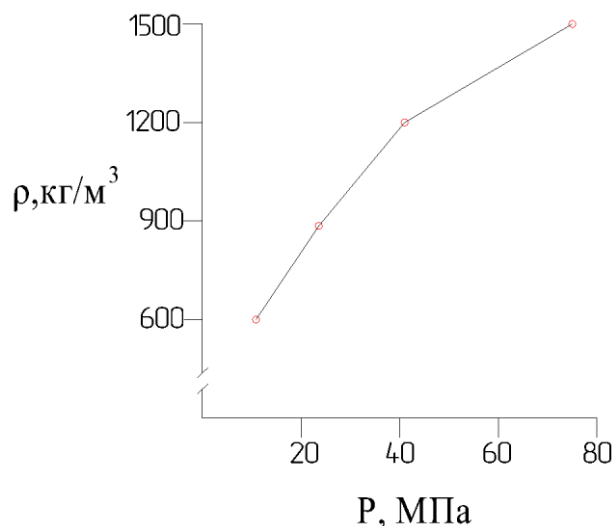


Рис. 3. Зависимость плотности гранул растительного сырья от давления при грануляции

Fig. 3. Dependence of the density of plant raw material granules on pressure during granulation

На рис. 4 представлены зависимости степени выгорания от продолжительности водопаровой активации исследуемых образцов при различных плотностях исходного сырья.

По кривым заметно значительное влияние плотности растительного сырья на начальном этапе активации. В процессе активации более плотное сырье выгорает с меньшей скоростью, в результате чего образуется более развитая структура пор, чем у менее плотного сырья. Также значительную роль играет структура сырья, что видно на примере активации каменного угля, процесс выгорания кото-

рого занимает гораздо более продолжительное время.

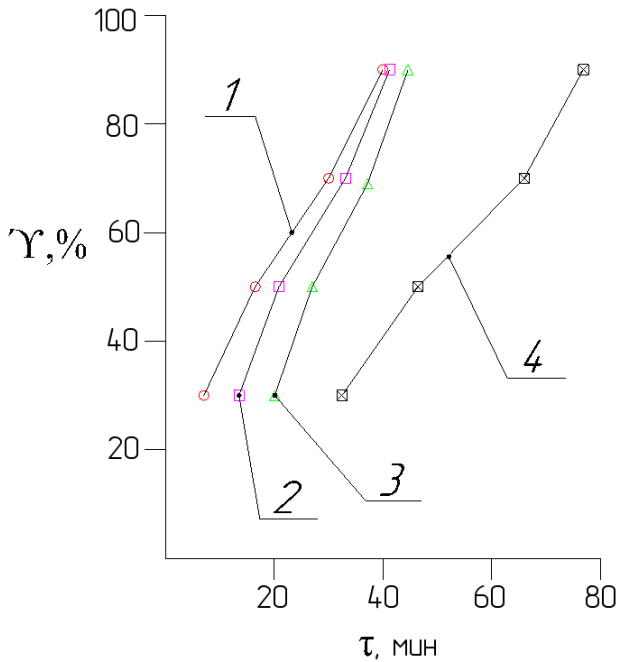


Рис. 4. Зависимость степени выгорания от продолжительности активации при различных плотностях гранул сырья, $\text{кг}/\text{м}^3$: 1 – 600; 2 – 900; 3 – 1200; 4 – каменный уголь (антрацит) плотностью 1600 $\text{кг}/\text{м}^3$

Fig. 4. Burnout degree dependence on activation duration at different densities of raw material granules, kg/m^3 : 1 – 600; 2 – 900; 3 – 1200; 4 – hard coal (anthracite) with a density of 1600 kg/m^3

В табл. 1 представлены данные по удельному выходу продуктов пиролиза смеси растительного сырья, гранулированного растительного сырья с плотностью гранул 900 $\text{кг}/\text{м}^3$ и каменного угля.

Таблица 1. Удельный выход продуктов пиролиза

Table 1. Specific yield of pyrolysis products

Сырье Raw material	Смесь растительного сырья Mixture of vegetable raw materials	Гранулы растительного сырья Granules of vegetable raw materials	Каменный уголь Hard coal
Параметры Parameters, %			
Зольность/Ash content	0,4	0,5	3,8
Выход конденсируемых продуктов Yield of condensed products	50,0	44,0	4,0
Выход неконденсируемых продуктов Yield of non-condensed products	15,0	12,0	14,0
Углеродистый твердый остаток Carbon solid residue	35	44	82

Анализ таблицы показывает, что растительные отходы имеют более низкие значения зольности по сравнению с каменным углем. Предварительное смешение с пиролизной смолой, уплотнение биомассы и последующая грануляция положительно сказываются на удельном выходе основного продукта – твердого углеродистого остатка, прирост составил 9 %. Это объясняется тем, что летучие продукты в уплотненной биомассе встречают сопротивление при фильтрации через биомассу, более тяжелые соединения лигнина не могут покинуть сырье и адсорбируются углеродистым остатком. Связующее вещество – пиролизная смола, также положительно влияет на выход карбонизированных продуктов, так как в своей основе имеет высокие удельные массы лигнина, который является основным структурным компонентом для образования угля. Однако, в свою очередь, очевиден больший выход продуктов карбонизации каменного угля в сравнении с растительным сырьем.

Результаты термогравиметрического исследования представлены в табл. 2. Фиксировались: начальная температура удаления летучих веществ, температурный диапазон максимальной потери массы исходного сырья, конечная температура удаления летучих веществ. Параметры сырья были аналогичны представленным в табл. 1.

Таблица 2. Термохимические параметры термического разложения

Table 2. Thermochemical parameters of thermal decomposition

Сырье Raw material	Смесь растительного сырья Mixture of vegetable raw materials	Гранулы растительного сырья Granules of vegetable raw materials	Каменный уголь Hard coal
Параметры Parameters, °C			
Начальная температура удаления летучих компонентов Initial temperature for removal of volatile components	192	215	416
Экзотермический температурный диапазон Exothermic temperature range	297–398	305–403	489–565
Конечная температура удаления летучих компонентов Final devolatilization temperature	415	418	643

Смешение с пиролизной смолой и последующая грануляция сырья не сильно повышают его термическую устойчивость и температурные режимы процесса пиролиза. Каменный уголь обладает значительно большей термической устойчивостью, поэтому требуются значительные тепловые затраты на полную карбонизацию каменного угля.

Результаты анализа пористой структуры карбонизата и адсорбентов, полученных из растительных отходов, представлены в табл. 3. Данные приведены для образцов активированного угля со степенью выгорания в ~50 % и плотностью 900 кг/м³.

Таблица 3. Объем пор карбонизата (К) и активированного угля (АУ)

Table 3. Pore volume of carbonizate (C) and activated carbon (AC)

Параметры, см ³ /г Parameters, cm ³ /g	Сырье Raw material		Смесь растительного сырья Mixture of vegetable raw materials		Гранулы растительного сырья Granules of vegetable raw materials		Каменный уголь Hard coal	
	К/С	АУ/АС	К/С	АУ/АС	К/С	АУ/АС	К/С	АУ/АС
Объем пор Pore volume	1,43	1,56	1,48	1,73	1,21	1,23		
Объем макропор Macropore volume	1,02	1,02	1,14	1,14	0,78	0,78		
Объем мезопор Mesopore volume	0,29	0,23	0,23	0,21	0,24	0,19		
Объем микропор Micropore volume	0,12	0,31	0,11	0,38	0,19	0,26		

Анализ табл. 3 показал, что образование микропор при активации частично происходит из-за разрушения мезопор. Уплотненная гранулированная масса показывает лучшие результаты по микропористой структуре по сравнению с неуплотненной. Активированный уголь из каменного угля показал худший результат по микропористой структуре вследствие недостаточной степени выгорания. Авторы работы [26] проводили исследование по получению цилиндрических активированных углей методом химической активации. Полученные результаты исследования коррелируются с данными из табл. 3.

На рис. 5 представлена динамика образования микропор в активированных углях из образцов уплотненной гранулированной массы и каменного угля в зависимости от их степени выгорания.

Из представленных зависимостей видно, что динамика образования микропор у двух образцов различна. Образование микропористой структуры у растительного сырья происходит равномерно. Максимальные значения прироста микропор у уплотненного растительного сырья происходят в диапазоне 30–70 % выгорания исходного карбонизата. Более высокая плотность каменного угля предполагает большие усилия для создания микропористой структуры. Выгорание половины удельной массы угля приводит к образованию мезо- и макропор, которые при дальнейшем выгорании сырья разру-

шаются и развивают микропоры. Активированный уголь из каменного угля имеет больший удельный выход по сравнению с активированным углем из гранул растительного сырья, но уступает по объему микропор.

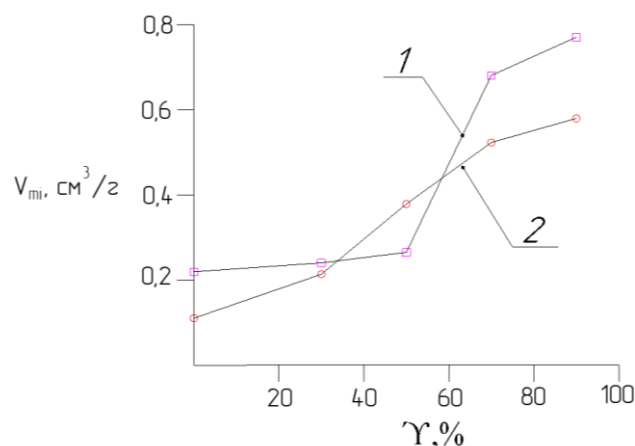


Рис. 5. Динамика образования микропор в активированных углях в зависимости от степени выгорания исходных продуктов карбонизации: 1 – уплотненное гранулированное растительное сырье; 2 – каменный уголь

Fig. 5. Dynamics of formation of micropores in activated carbons depending on the degree of burnout of the initial carbonization products: 1 – compacted granular plant material; 2 – hard coal

Полученные данные свидетельствуют о том, что углеродосодержащее сырье высокой плотности позволяет получать более развитую пористую структуру. Плотность исследуемых образцов составляет для образцов: биомассы в среднем 350 кг/м³, гранул из уплотненной биомассы 900 кг/м³, каменного угля (антрацита) 1600 кг/м³. Исходя из этого можно сделать вывод, что повышение уплотнения исходной биомассы может привести к улучшению качества активированного угля. На рис. 6 представлена зависимость объема микропор активированного угля от плотности исходного растительного сырья при различных степенях обгорания.

Из представленных кривых видно, что плотность сырья сильно влияет на характер пористой структуры. При этом степень уплотнения сырья для достижения наиболее развитой структуры микропор должна быть значительной. Так, уплотнение исходной растительной биомассы плотностью 350 кг/м³ до плотности 600 кг/м³ не дало значительного прироста в объеме микропор. Наиболее рационально уплотнить растительную биомассу до плотности 1200 кг/м³. Дальнейшее уплотнение вызывает незначительное увеличение объема микропор.

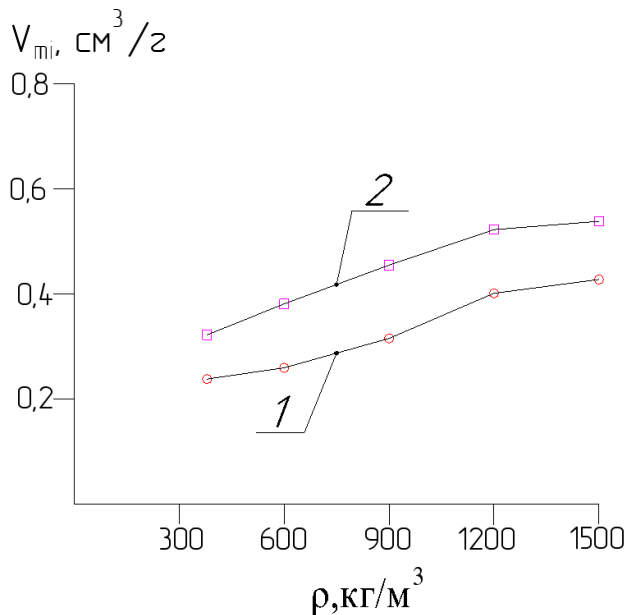


Рис. 6. Зависимость объема микропор активированного угля от плотности исходного гранулированного растительного сырья при степени обгорания: 1 – 50 %; 2 – 70 %

Fig. 6. Dependence of the volume of activated carbon micropores on the density of the initial granular plant material at burning degree of: 1 – 50%; 2 – 70%

Максимальные значения объема микропор у образца плотностью 1200 кг/м³ и степенью выгорания 70 % не превысили значения объема микропор каменноугольного активированного угля с аналогичной степенью выгорания. Максимальные значения объема микропор у активированного угля из гранулированного растительного сырья составили: 0,61 см³/г, а у активированного угля из антрацита – 0,68 см³/г, что в целом позволяет использовать растительный активированный уголь вместо ископаемого аналога в качестве высококачественного адсорбента. В табл. 4 представлены основные адсорбционные характеристики полученных образцов активированного угля.

Из табл. 4 видно, что полученные образцы имеют сопоставимые удельные поверхности и адсорбционные характеристики по активности. Полученные активированные угли имеют высокие показатели исследуемых адсорбционных свойств, значительно превосходящие значения ГОСТ 6217-74 и ГОСТ 8703-74. Авторы работы [27] провели исследование по сравнению адсорбционной активности активированных углей из древесных материалов

На рис. 7 представлены зависимости адсорбционной способности активированного угля от степени обгорания при водопаровой активации для гранулы плотностью 1200 кг/м³.

Таблица 4. Адсорбционные характеристики активированного угля

Table 4. Adsorption characteristics of activated carbon

Сырье Raw material	Гранулы растительного сырья плотностью 900 кг/м³ Vegetable granules with the density of 900 kg/m³	Гранулы растительного сырья плотностью 1200 кг/м³ Vegetable granules with the density of 1200 kg/m³	Каменный уголь Hard coal
Параметры Parameters			
Удельная площадь поверхности, м²/г Specific area surface, m²/g	1654	1764	1632
Адсорбционная активность по йоду, %, ГОСТ 6217-74 БАУ-А, не менее 60 % Adsorption activity for iodine, %, SS 6217-74 BAU-A, not less than 60%	108	122	131
Равновесная активность по толуолу, ГОСТ 8703-74, не менее 145 г/дм³ Equilibrium activity in toluene, SS 8703-74, not less than 145 g/dm³	238	276	297

Как видно из кривых, для достижения равновесной активности по толуолу значений ГОСТ 8703-74 для марки АР-А водопаровую активацию угля необходимо проводить до степени выгорания активированного угля 32–37 %. Для достижения адсорбционной активности значений ГОСТ 6217-74 марки БАУ-А водопаровую активацию угля необходимо проводить до степени обгорания активированного угля 28–32 %. Таким образом, проведенные исследования показывают высокую адсорбционную эффективность гранулированных адсорбентов, полученных из смеси растительного сырья, не уступающих адсорбентам из ископаемого сырья. Авторы работы [27] провели исследование по сравнению адсорбционной активности активированных углей из древесных материалов без предварительного уплотнения, значение адсорбционной активности по йоду соотносимо с приведенными результатами данного исследования. Наибольшее значение адсорбционной активности по йоду показала плотная древесина березы, при активации которой образуется более развитая микропористая структура, менее плотная древесина яблони и сосновые шишки имеют меньшие значения йодного числа и объем пор, что подтверждает результаты данного исследования о том, что уплотнение сырья ведет к улучшению пористой структуры адсорбента.

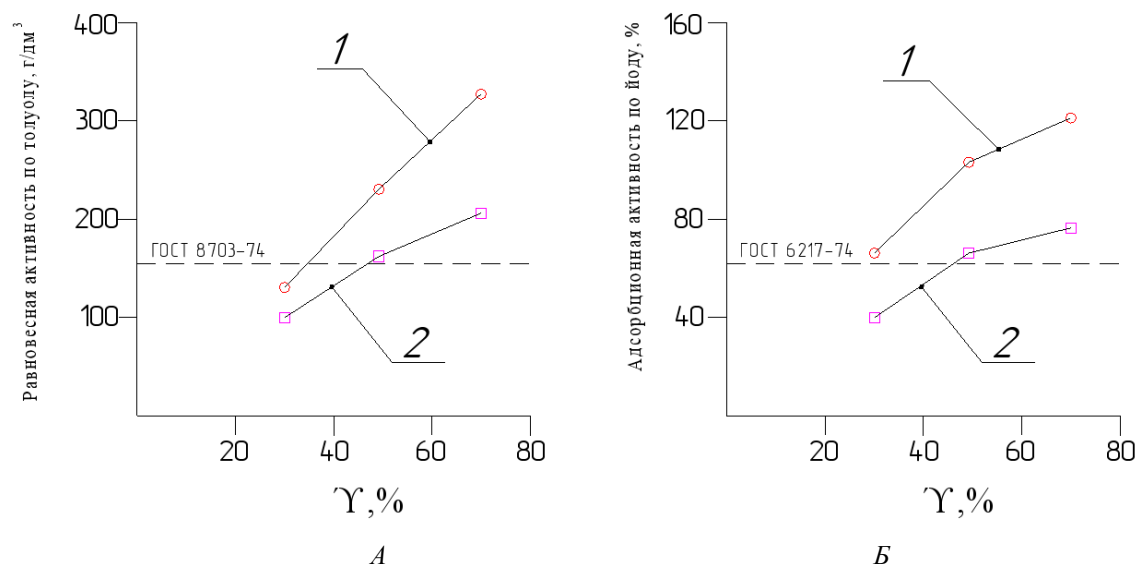


Рис. 7. Динамика изменения поглотительной способности от степени обжаривания активированного угля: А) равновесная активность по толуолу, г/дм³; Б) адсорбционная активность по йоду, %. 1 – активированный уголь из гранулированного растительного сырья; 2 – активированный уголь из растительного сырья
Fig. 7. Dynamics of changes in absorbing capacity depending on the degree of burning of activated carbon: А) equilibrium activity for toluene, g/dm³; Б) adsorption activity for iodine, %. 1 – activated carbon from granulated vegetable raw materials; 2 – activated carbon from vegetable raw materials

Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Лабораторные образцы продемонстрировали высокие значения равновесной активности по толуолу и адсорбционной активности по йоду, сравнимые с активированным углем, полученным из ископаемого антрацита, что может свидетельствовать о возможности получения гранулированного активированного угля с развитой микропористой структурой из смеси

растительного сырья со связующим веществом – пиролизной смолой.

2. Ключевыми параметрами при формировании микропористой структуры у гранул из смеси растительного сырья являются степень выгорания угля при активации и плотность исходного сырья.
3. Активированные угли из смеси уплотненной растительной массы, демонстрируют лучшие адсорбционные показатели относительно образцов активированного угля без предварительного уплотнения растительной массы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Процесс пиролиза биомассы как источник получения альтернативного топлива / В.М. Капустин, Е.А. Чернышева, Ю.В. Кожевникова, В.Ю. Асаула // Технологии нефти и газа. – 2011. – № 3 (74). – С. 31–35.
2. Исследование тепловых эффектов пиролиза соломы для оценки возможности его реализации в автотермическом режиме / А.В. Астафьев, Р.Б. Табакаев, Д.Е. Мусафиров, А.С. Заворин, Ю.В. Дубинин, Н.А. Языков, В.А. Яковлев // Химия растительного сырья. – 2019. – № 2. – С. 271–280.
3. Энергия из отходов текстильного производства / А.А. Демесинова, А.Б. Айдарова, Г.М. Молдогазиева, Э.Е. Досмуратова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2019. – № 1 (379). – С. 71–75.
4. Пукашева Г.Н., Коробкова А.Ю. Анализ возможностей получения угольных адсорбентов из отходов синтетических тканей. Особенности химии поверхности угольных адсорбентов // Проблемы и решения теоретических и прикладных задач сервисных технологий. – М.: МГУС, 2006. – С. 92–98.
5. Safin R.G., Ziatdinov R.R., Sotnikov V.G. Optimizing the structure of a production system for activated carbon // Russ. Engin. Res. – 2022. – Vol. 42. – P. 867–870.
6. Проблемы аппаратного оформления процессов переработки измельченной древесины в активные угли / Ю.Л. Юрьев, В.П. Орлов, С.А. Панюта, Т.В. Штеба // Лесной журнал. – 2000. – № 5–6. – С. 52–57.
7. Сафин Р.Г., Сотников В.Г. Пирогенетическая переработка растительных отходов в активированный уголь: монография. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2022. – 108 с.
8. Контроль качества активированного угля методом ядерного магнитного резонанса / Р.Г. Сафин, В.Г. Сотников, Л.Ю. Грунин, М.С. Иванова, Д.Ф. Зиятдинова // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2022. – № 5 (389). – С. 173–185.
9. Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/ biochar hydrogel beads / M.Z. Afzal, X.-F. Sun, J. Liu, C. Song, S.-G. Wang, A. Javed // Science of the Total Environment. – 2018. – Vol. 639. – P. 560–569.

10. Fonseca F.G., Soares Dias A.P. Almond shells: catalytic fixed-bed pyrolysis and volatilization kinetics // *Renewable Energy*. – 2021. – Vol. 180. – P. 1380–1390.
11. Lehmann J. Terra Preta Nova – where to from here? / *Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision* / Eds. W.I. Woods, W.G. Teixeira, J. Lehmann, C. Steiner, A. Winkler Prins, L. Rebellato. – Dordrecht, Springer, 2009. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9031-8_28.
12. Structural characterization and magnetic behavior of nickel nanoparticles encapsulated in monolithic wood-derived porous carbon / V.V. Popov, A.A. Spitsyn, D.A. Ponomarev et al. // *J Mater Sci*. – 2021. – Vol. 56. – P. 18493–18507. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06409-9>.
13. Кочева Л.С., Карманов А.П., Канарский А.В. Диатомиты и лигнины как адсорбенты микотоксинов // *Химия растительного сырья*. – 2022. – № 2. – С. 73–84.
14. Belyy V., Kuzivanov I., Istomina E. Water stable colloidal lignin-PVP particles prepared by electrospray // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2021. – Vol. 190. – P. 533–542.
15. Arenas L.R. Removal efficiency and adsorption mechanisms of CeO₂ nanoparticles onto granular activated carbon used in drinking water treatment plants // *Science of the total environment*. – 2023. – Vol. 856. – P. 159261.
16. Jamaludin N.F.M. Biohydrogen production with utilisation of magnetite nanoparticles embedded in granular activated carbon from coconut shell // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48. – № 31. – P. 11695–11708.
17. Zhang J. Advanced water treatment process by simultaneous coupling granular activated carbon (GAC) and powdered carbon with ultrafiltration: role of GAC particle shape and powdered carbon type // *Water Research*. – 2023. – P. 119606.
18. Li L. Effect of granular activated carbon and chloroform on chain elongation with simple substrate ethanol and acetate // *Environmental Research*. – 2023. – P. 115324.
19. Yan Y. Chromium removal from contaminated soil using a novel FeOx/granular activated carbon-based three-dimensional electrokinetic system // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 455. – P. 140613.
20. Xing X. Electrochemical regeneration of granular activated carbon saturated by p-nitrophenol in BDD anode system // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2023. – Vol. 170. – P. 207–214.
21. Gurung A. et al. Denitrification in microbial fuel cells using granular activated carbon as an effective biocathode // *Energies*. – 2023. – Vol. 16. – № 2. – P. 709.
22. Liu L. Performance enhancement of an upflow anaerobic dynamic membrane bioreactor via granular activated carbon addition for domestic wastewater treatment // *Sustainability*. – 2023. – Vol. 15. – № 2. – P. 1055.
23. Al-sareji O.J. Removal of emerging pollutants from water using enzyme-immobilized activated carbon from coconut shell // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2023. – Vol. 11. – № 3. – P. 109803.
24. Дроздова Н.А., Юрьев Ю.Л. Активация березового и осинового угля // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – Т. 15. – № 13. – С. 147–148.
25. Взаимодействие карбонизированного угля с перегретым водяным паром / Е.И. Кагакин, А.Р. Богомолов, С.А. Шевырев, Н.А. Прибатурин // *Ползуновский вестник*. – 2013. – № 1. – С. 135–138.
26. Получение гранулированного активного угля из отходов растительного сырья / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.Д. Чучалина и др. // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2018. – Т. 61. – № 3. – С. 51–57. DOI: 10.6060/tcct.20186103.5612.
27. Сравнение адсорбционной способности углеродных сорбентов из различных растительных предшественников / А.А. Спицын, М.И. Минич, Д.А. Пономарев, Н.И. Богданович // *Химия растительного сырья*. – 2021. – № 4. – С. 345–350. DOI: 10.14258/jcprm.2021049250

Информация об авторах

Рушан Гареевич Сафин, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой переработки древесных материалов Казанского национального исследовательского технологического университета, Россия, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68. safin@kstu.ru

Виктор Георгиевич Сотников, аспирант, ассистент кафедры переработки древесных материалов Казанского национального исследовательского технологического университета, Россия, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68. vcvvcv12345678@gmail.com

Поступила в редакцию: 08.09.2023

Поступила после рецензирования: 16.10.2023

Принята к публикации: 23.05.2024

REFERENCES

1. Kapustin V.M., Chernysheva E.A., Kozhevnikova Yu.V., Asaula V.Yu. Biomass pyrolysis process as a source of alternative fuel production. *Technologies of oil and gas*, 2011, no. 3 (74), pp. 31–35. (In Russ.)
2. Astafiev A.V., Tabakaev R.B., Musafirov D.E., Zavorin A.S., Dubinin Yu.V., Yazykov N.A., Yakovlev V.A. Study of the thermal effects of straw pyrolysis to assess the possibility of its implementation in autothermal mode. *Chemistry of plant raw materials*, 2019, no. 2, pp. 271–280. (In Russ.)
3. Demesinova A.A., Aidarova A.B., Moldogazieva G.M., Dosmuratova E.E. Energy from waste products of textile production. *Izvestiya vuzov. Technology of the textile industry*, 2019, no. 1 (379), pp. 71–75. (In Russ.)
4. Pukasheva G.N., Korobkova A.Yu. Analysis of the possibilities of obtaining coal adsorbents from synthetic fabric waste. Peculiarities of surface chemistry of coal adsorbents. *Problems and solutions of theoretical and applied problems of service technologies*. Moscow, MGUS Publ., 2006. pp. 92–98. (In Russ.)

5. Safin R.G., Ziatdinov R.R., Sotnikov V.G. Optimizing the structure of a production system for activated carbon. *Russ. Engine. Res.*, 2022, no. 42, pp. 867–870.
6. Yuryev Yu.L., Orlov V.P., Panyuta S.A., Shteba T.V. Problems of hardware design of the processes of processing shredded wood into active coals. *Forest Journal*, 2000, no. 5, pp. 52–57. (In Russ.)
7. Safin R.G., Sotnikov V.G. *Pyrogenetic processing of plant waste into activated carbon: monograph*. Kazan, KNRTU Publ. House, 2022. 108 p. (In Russ.)
8. Safin R.G., Sotnikov V.G., Grunin L.Yu., Ivanova M.S., Ziatdinova D.F. Control of the quality of activated carbon by the method of nuclear magnetic resonance. *Izvestia of higher educational institutions. Forest magazine*, 2022, no. 5 (389), no. 173–185. (In Russ.)
9. Afzal M.Z., Sun X.-F., Liu J., Song C., Wang S.-G., Javed A. Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/ biochar hydrogel beads. *Science of the Total Environment*, 2018, vol. 639, pp. 560–569.
10. Fonseca F.G., Soares Dias A.P. Almond shells: catalytic fixed-bed pyrolysis and volatilization kinetics. *Renewable Energy*, 2021, vol. 180, pp. 1380–1390.
11. Lehmann J. Terra Preta Nova – where to from here? *Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision*. Eds. W.I. Woods, W.G. Teixeira, J. Lehmann, C. Steiner, A. Winkler Prins, L. Rebellato. Dordrecht, Springer, 2009. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9031-8_28.
12. Popov V.V., Kirilenko D.A., Orlova T.S. Structural characterization and magnetic behavior of nickel nanoparticles encapsulated in monolithic wood-derived porous carbon. *Journal of Materials Science*, 2021, vol. 56, pp. 18493–18507. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06409-9>.
13. Kocheva L.S., Karmanov A.P., Kanarsky A.V. Diatomites and lignins as adsorbents of mycotoxins. *Chemistry of vegetable raw materials*, 2022, no. 2, pp. 73–84. (In Russ.)
14. Belyy V., Kuzivanov I., Istomina E. Water stable colloidal lignin-PVP particles prepared by electrospray. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 190, pp. 533–542.
15. Arenas L. R. Removal efficiency and adsorption mechanisms of CeO₂ nanoparticles onto granular activated carbon used in drinking water treatment plants. *Science of the total environment*, 2023, vol. 856, pp. 159261.
16. Jamaludin N. F. M. Biohydrogen production with utilization of magnetite nanoparticles embedded in granular activated carbon from coconut shell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, vol. 48, no. 31, pp. 11695–11708.
17. Zhang J. Advanced water treatment process by simultaneous coupling granular activated carbon (GAC) and powdered carbon with ultrafiltration: Role of GAC particle shape and powdered carbon type. *Water Research*, 2023, pp. 119606.
18. Li L. Effect of granular activated carbon and chloroform on chain elongation with simple substrate ethanol and acetate. *Environmental Research*, 2023, pp. 115324.
19. Yan Y. Chromium removal from contaminated soil using a novel FeOx/granular activated carbon-based three-dimensional electrokinetic system. *Chemical Engineering Journal*, 2023, vol. 455, pp. 140613.
20. Xing X. Electrochemical regeneration of granular activated carbon saturated by p-nitrophenol in BDD anode system. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, vol. 170, pp. 207–214.
21. Gurung A. Denitrification in microbial fuel cells using granular activated carbon as an effective biocathode. *Energies*, 2023, vol. 16, no. 2, pp. 709.
22. Liu L. Performance enhancement of an upflow anaerobic dynamic membrane bioreactor via granular activated carbon addition for domestic wastewater treatment. *Sustainability*, 2023, vol. 15, no. 2, pp. 1055.
23. Al-sareji O.J. Removal of emerging pollutants from water using enzyme-immobilized activated carbon from coconut shell. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, vol. 11, no. 3, pp. 109803.
24. Drozdova N.A., Yuryev Yu.L. Activation of birch and aspen coal. *Bulletin of the Kazan Technological University*, 2012, vol. 15, no. 13, pp. 147–148. (In Russ.)
25. Kagakin E.I., Bogomolov A.R., Shevyrev S.A., Pribaturin N.A. Interaction of carbonized coal with superheated water steam. *Polzunovsky Bulletin*, 2013, no. 1, pp. 135–138. (In Russ.)
26. Farberova E.A., Tingaeva E.A., Chuchalina A.D. Preparation of granular activated carbon from plant waste. *News of higher educational institutions. Series: Chemistry and chemical technology*, 2018, vol. 61, no. 3, pp. 51–57. (In Russ.) DOI: 10.6060/tcct.20186103.5612.
27. Spitsyn A.A., Minich M.I., Ponomarev D.A., Bogdanovich N.I. Comparison of the adsorption capacity of carbon sorbents from various plant precursors. *Chemistry of plant raw materials*, 2021, no. 4, pp. 345–350. (In Russ.) DOI: 10.14258/jcprm.2021049250

Information about the authors

Rushan G. Safin, Dr. Sc., Professor, Head of the Department of Wood Materials Processing, Kazan National Research Technological University, 68, K. Marks street, Kazan, 420015, Russian Federation. safin@kstu.ru

Viktor G. Sotnikov, Postgraduate Student, Assistant, Kazan National Research Technological University, 68, K. Marks street, Kazan, 420015, Russian Federation. vcvcvc12345678@gmail.com

Received: 08.09.2023

Revised: 16.10.2023

Accepted: 23.05.2024

УДК 697.34:528.946
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4443
Шифр специальности ВАК: 2.4.6

Система мониторинга теплопотребления зданий

М.В. Колосов✉, А.Ю. Липовка, Ю.Л. Липовка

Сибирский федеральный университет, Россия, г. Красноярск

✉MKolosov@sfu-kras.ru

Аннотация. Актуальность. Потребление энергии и эффективное использование сетей централизованного теплоснабжения влияют на окружающую среду, общество и экономику. Необходимы решения, которые позволят существенно снизить удельные потери тепловой энергии. Использование технически и экономически целесообразного способа оценки энергоэффективности позволяет планировать мероприятия по рациональному использованию энергетических ресурсов. В настоящее время оценка энергоэффективности зданий вызывает существенные вопросы у специалистов. Современной специализированной литературы по данному направлению не так много. Проблема энергоэффективности требует более строгого внимания к решению вопросов градостроительства. Таким образом, уточненные методы оценки энергоэффективности зданий позволяют одновременно и экономить капиталовложения, и обеспечивать эффективное потребление тепловой энергии. **Цель:** разработка системы оценки реального теплопотребления зданий для обеспечения оптимизации диспетчеризации систем централизованного теплоснабжения в режиме реального времени. **Методы:** компьютерное моделирование состояния теплового потребления зданий с различными характеристиками и схемами их присоединения к сетям централизованного теплоснабжения; методы геоинформационного анализа. **Результаты.** Предложена система мониторинга теплопотребления зданий, позволяющая оценивать энергоэффективность зданий за счет максимального использования компьютерных и программных технологий. Показано, что расчетные тепловые потоки зданий, используемые для прогнозирования экономики при модернизации зданий, не всегда соответствуют фактическим тепловым нагрузкам, что может приводить к неверной оценке инвестиционных проектов. Получены графические зависимости величин, влияющих на удельные тепловые потери, от различных первичных независимых факторов. **Выводы.** Построенная система мониторинга теплопотребления зданий позволяет, вместе с использованием методов геоинформационного анализа, получать достаточно полную картину состояния теплопотребления для участков города и оценку энергетических характеристик зданий.

Ключевые слова: теплопотребление, геоинформационные системы, энергоэффективность, тепловой пункт, тепло-гидравлический режим, автоматизированное управление, компьютерный мониторинг

Для цитирования: Колосов М.В., Липовка А.Ю., Липовка Ю.Л. Система мониторинга теплопотребления зданий // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 206–220. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4443

UDC 697.34:528.946
DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4443

System for monitoring building heat consumption

M.V. Kolosov✉, A.Yu. Lipovka, Yu.L. Lipovka

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russian Federation

✉MKolosov@sfu-kras.ru

Abstract. Relevance. Energy consumption and efficient use of district heating networks affect the environment, society and the economy. Solutions are needed that can significantly reduce specific thermal energy losses. Using a technically and economically feasible way to assess energy efficiency allows these decisions to be made. Currently, assessing the energy efficiency of buildings raises significant questions among specialists. There is not much modern specialized literature in this area.

The problem of energy efficiency requires more rigorous attention to urban planning issues. Thus, refined methods for assessing the energy efficiency of buildings make it possible to simultaneously save capital investments and ensure efficient consumption of thermal energy. **Aim.** To develop a system for assessing the real heat consumption of buildings to ensure optimization of dispatching of centralized heat supply systems in real time. **Methods.** Computer modeling of the state of heat consumption of buildings with various characteristics and schemes for their connection to centralized heat supply networks; methods of geographic information analysis. **Results.** The authors have proposed the system for monitoring the heat consumption of buildings. This system allows assessing the energy efficiency of buildings through the maximum use of computer and software technologies. It is shown that the calculated heat flows of buildings used to predict savings when modernizing buildings do not always correspond to the actual heat loads, which can lead to an incorrect assessment of investment projects. The authors obtained graphical dependences of the quantities influencing specific heat losses on various primary independent factors. **Conclusions.** The constructed system for monitoring the heat consumption of buildings allows, together with the use of geoinformation analysis methods, obtaining a fairly complete picture of the state of heat consumption for city areas and an assessment of the energy characteristics of buildings.

Keywords: heat consumption, geographic information systems, energy efficiency, heating point, thermal-hydraulic mode, automated control, computer monitoring

For citation: Kolosov M.V., Lipovka A.Yu., Lipovka Yu.L. System for monitoring building heat consumption. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 206–220. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4443

Введение

Повышение эффективности зданий является ключом к решению проблем изменения климата, учитывая, что на здания приходится 40 % мирового потребления энергии [1]. Срочная потребность в повышении энергоэффективности требует на начальной стадии внедрения подходящих инструментов мониторинга энергетических параметров зданий. Такие системы должны быть внедрены для повышения осведомленности об эксплуатационных характеристиках здания среди владельцев и арендаторов и для мотивации улучшения показателей, а также для обеспечения того, чтобы эксплуатационные характеристики строительного фонда соответствовали национальным требованиям и более широкой энергетической политике [2].

Проблема энергоэффективности

Цели энергетической и климатической политики для строительного сектора часто основываются на оценке и улучшении энергетических характеристик зданий, таких как нормируемая (базовая) удельная характеристика расхода тепловой энергии на отопление и вентиляцию зданий. Поэтому очень важно определить, в какой степени они могут считаться надежными инструментами для достижения этой цели. Разрыв в энергетических характеристиках, при условии, что они являются надежным индикатором измеренного энергопотребления зданий, обычно определяемый как разница между ожидаемым потреблением энергии, рассчитанным при оценке эффективности здания, и фактическим потреблением, представляет собой серьезную проблему для достижения целей в области энергоэффективности [3, 4]. Теоретическое потребление энергии используется для прогнозирования экономии при модернизации зданий, что не соответству-

ет фактическому потреблению энергии и, в свою очередь, приводит к неверной оценке инвестиционных проектов.

На энергоэффективность здания влияет несколько взаимосвязанных факторов, что делает особенно трудным определение и количественную оценку влияния каждого отдельного из них. Обычный подход к оценке энергоэффективности заключается в выполнении полевых измерений для получения значений параметров модели на основе фактических условий эксплуатации, чтобы улучшить прогнозирование фактического использования энергии, тем самым снижая уровень неопределенности результатов [5]. Чтобы значительно снизить энергопотребление, важно учитывать уровень обслуживания, который должны обеспечивать здания [6], то есть поддержание параметров, соответствующих оптимальному потреблению для каждого здания, при котором достигается эффективность и комфорт, принимая во внимание реалистичное использование здания.

Оптимальные энергетические характеристики здания зависят от определенных проектных допущений, таких как заданная температура, графики регулирования и производительность технических систем. Однако многие из этих предположений зачастую неприменимы из-за неисправности систем здания, неоптимального использования жильцами тепловой энергии или по другим причинам. Неисправное оборудование наиболее распространенная проблема, когда разница между теоретическим и фактическим потреблением вызвана не проблемами моделирования или сбора данных, а реальной технической проблемой в здании [7]. Примеры технических проблем многочисленны и разнообразны, что подчеркивает критическую важность мониторинга и обслуживания инженерных систем зданий [8].

На энергетические характеристики здания в значительной степени влияет качество строительства, которое трудно учесть на этапе проектирования, что приводит к отклонениям от проектных спецификаций, особенно в отношении изоляции и герметичности [9]. Строительные системы отопления, вентиляции и кондиционирования, особенно для инновационных систем (например, интеллектуального управления зданием), часто страдают от сбоев систем управления и отсутствия точной настройки стратегий управления. Тонкая настройка может быть опущена разработчиком проекта, но даже если она выполняется, результаты могут быть разочаровывающими, потому что правильное выполнение требует много времени, а реализация в соответствии с современным уровнем техники может конфликтовать с запросами жителей. Неэффективная эксплуатация здания увеличивает потребление энергии на 50–80 % по сравнению с исходным уровнем, в то время как эффективная практика может сэкономить 15–30 %. Однако это зависит от наличия у менеджеров доступа к информации и инструментам для применения оптимизации – без них ожидания по оптимизации вряд ли будут оправданы [10].

Открытие окон, управление затенением, освещением и температурой в помещении существенно влияет на энергоэффективность зданий в целом. Наглядным примером является противоречивое использование термостатических клапанов, установленных на максимум, при одновременном сохранении окон в наклонном положении в течение всего дня, в основном для противодействия перегреву в помещении, что приводит к увеличению фактического потребления до двух раз [11]. Однако поведение жильцов и его влияние на потребление энергии предсказать сложно [12]. Большая часть потребления энергии в домах, офисах и коммерческих помещениях связана с устройствами отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха. Чтобы снизить энергопотребление систем отопления, вентиляции и кондиционирования необходимо точно прогнозировать бытовые теплопоступления. Внедрение таких моделей может привести к созданию теоретической базы для ученых и инженеров для улучшения прогнозистического управления системами отопления, вентиляции и кондиционирования, что играет важную роль в повышении теплового комфорта и энергосбережении жилых зданий [13].

Прогнозирование

Эффективный и точный прогноз энергопотребления здания может улучшить управление энергосистемами. В [14] теория грубых множеств использовалась для уменьшения избыточных факторов, влияющих на энергопотребление здания, и нахож-

дения критических факторов энергопотребления здания.

Эффективная работа сетей централизованного теплоснабжения также требует точного прогнозирования тепловых нагрузок и оптимизированной стратегии диспетчеризации для доступного портфеля генерации и хранения. Чтобы обеспечить оптимизацию диспетчеризации в режиме реального времени, в [15] был разработан и оценен метод прогнозирования тепловой нагрузки на основе машинного обучения. Экономическое влияние неопределенностей прогноза должно анализироваться с помощью численного инструмента оптимизации диспетчеризации.

Методологии прогнозирования энергопотребления зданий, используемые муниципальными властями, как правило, в значительной степени ориентированы на отображение более широких качественных представлений региональных изменений и нуждаются в дополнительных моделях, основанных на данных, которые могут обеспечить количественные достоверные изображения будущего энергопотребления на уровне района [16]. Модель коммерческого использования энергии может быть разработана на основе наборов данных геоинформационных систем (ГИС), данных исследования энергопотребления коммерческих зданий и данных о коммерческой недвижимости. В модели также используются результаты обследования энергопотребления в жилых помещениях, выборки микроданных для общественного пользования и оценок обследования переписи населения. Далее необходимо провести анализ для точного определения вклада признаков в оценки результатов модели.

Подготовка данных

В последнее десятилетие в энергоэффективность систем теплоснабжения были вложены значительные усилия. Было опубликовано несколько наборов данных о потреблении энергии, причем каждый набор данных различался по свойствам, использованию и ограничениям. Например, модели энергопотребления зданий получают данные из нескольких источников, включая условия окружающей среды, занятость пользователей, погодные условия и предпочтения потребителей. Таким образом, правильное понимание имеющихся наборов данных создаст прочную основу для повышения энергоэффективности. На основе аналитических исследований можно представить набор данных для обнаружения аномалий энергопотребления [17]. Последнее будет очень полезно для тестирования и обучения алгоритмов обнаружения аномалий и, следовательно, сокращения потерь энергии.

В целом рост строительной отрасли серьезно ограничен тем, что она является одной из наименее

оцифрованных отраслей в мире [18], что затрудняет решение проблем, с которыми она сталкивается в настоящее время. Передовые цифровые технологии, например искусственный интеллект (ИИ), в настоящее время революционизируют многие отрасли и успешно применяются для повышения прибыльности, эффективности и безопасности. Несмотря на признание преимуществ такого рода технологий, в строительной отрасли все еще существуют многочисленные проблемы, связанные с их внедрением. В статье [19] выполнен обзор причин и решений проблем с отставанием в энергоэффективности жилых зданий для поиска оптимального потребления.

Энергетическое моделирование городских зданий привлекает все большее внимание в области энергетического моделирования из-за присущих ему возможностей моделирования целых городов или строительных фондов, а также потенциала различных входных данных, подходов и приложений [20]. Для дальнейшего совершенствования моделирования также предлагается провести дополнительные исследования социально-экономических параметров, таких как доход домохозяйства и демографические данные.

Для прогнозирования вероятности избыточного потребления энергии для различных функциональных переменных возможно применение модели пропорциональных рисков. Результаты исследования модели дают необходимую информацию, позволяющую установить критерии проектирования и реконструкции зданий [21].

Мониторинг

Оценка эффективности здания с помощью энергетических сертификатов важна для отслеживания и повышения энергоэффективности фонда зданий. Точность этих оценок имеет решающее значение для достижения будущих целей в области энергетики. Одной из таких оценок является понятие «оптимального» потребления, в отличие от «теоретического» (т. е. рассчитанного по стандартам) и «фактического» (т. е. измеренного) потребления, оно позволяет более строго классифицировать потенциальные решения для повышения энергетической эффективности. Этого можно добиться за счет улучшения мониторинга, обслуживания и общего использования здания.

Оптимальное управление системой отопления, вентиляции и кондиционирования в зданиях можно рассматривать как непростую задачу. Отсутствие данных не позволяет понять, как различные стратегии влияют на тепловой комфорт и потребление энергии [22], а также как энергоэффективность системы отопления чувствительна к стратегиям управления. Чтобы оценить фактическую работу и энергопотребление систем здания в реальных усло-

виях можно воспользоваться имитационной моделью здания и его систем с помощью имитационного моделирования энергопотребления, которая может быть откалибрована в соответствии с реальными данными мониторинга.

Мониторинг тепловых потерь зданий и быстрое обнаружение зданий с высоким энергопотреблением в определенной области имеет большое значение для отделов городского управления, чтобы предлагать меры городского управления и управления с точки зрения глобальной оптимизации [23].

В [24] представлены результаты анализа данных приборного учета тепловой энергии в существующих зданиях. Разработаны предложения по совершенствованию режимов теплопотребления в существующем жилом фонде, включая направления современного интеллектуального управления инженерными системами зданий с целью создания рациональной стратегии развития энергосистем: системы автоматизированного учета, мониторинга и управления.

В [25] предложен подход к анализу структуры энергопотребления и комплексному решению задач энергосбережения отапливаемых зданий посредством компьютерного мониторинга режимов работы действующей тепловой сети. Произведен анализ показателей энергоэффективности реального объекта теплопотребления, на основе которого предложена методика определения возможностей повышения качества работы систем автоматизированного управления в теплоснабжении.

ГИС и сети

Градостроители и политики сталкиваются с серьезными проблемами при достижении целей в области устойчивой энергетики и климата, связанных с сокращением энергопотребления и, следовательно, выбросов [26–28]. Моделирование потоков энергии в городах является одним из возможных решений, позволяющих использовать ограниченные ресурсы для оценки энергопотребления зданий и поддержки формирования соответствующей политики [29, 30].

В статье [31] описываются причины создания инструментария для исследования живучести систем энергетики с помощью возможностей геоинформационных технологий. Описывается метаматематическая модель системы и ее разделение на основные составляющие: топологическую и функциональную, где структурная модель отражает топологию энергетической сети в виде графа, а функциональная модель оценивает производительность с учетом как топологических возможностей, так и функциональных ограничений. Рассматриваются примеры использования геоинформационных систем в исследовании живучести и описания требо-

ваний при разработке инструментария для новой метаматематической модели. Новый инструментарий предполагает использование архитектуры «модель–представление–контроллер», что позволяет модифицировать каждый компонент независимо от другого. Данная архитектура также помогает «отвязать» топологическую и функциональную составляющие посредством инкапсуляции топологической модели в виде отдельного графа, а для связи с функциональной составляющей использовать контроллер. Это дает возможность использовать разные типы функциональных моделей без изменения топологической модели.

Продолжающийся переход городов к обезуглероженным энергетическим системам привлекает внимание к методам энергетического планирования. Сложность городских энергетических систем требует обработки разнородных данных и привлечения множества участников процесса планирования [32]. Энергетическая пространственная характеристика территории, которая может быть представлена с помощью ГИС технологий, является основой для анализа краткосрочных и долгосрочных сценариев [33].

В исследовании [34] предлагается применение модели для оценки общего энергопотребления существующих городских кварталов, которая может быть полезна при планировании стратегий повышения энергопотребления в городских масштабах. Применение таких моделей может быть взаимосвязано с использованием программного инструментария ГИС, что дает возможность выполнять энергетическое картографирование городских кварталов.

Градостроители, местные органы власти и лица, определяющие политику в области энергетики, часто разрабатывают стратегические планы устойчивой энергетики для городского фонда зданий, чтобы свести к минимуму общее потребление энергии и выбросы. Планирование в таких масштабах может быть основано на моделировании запасов зданий с использованием существующих данных о зданиях и картографирования на основе географической информационной системы [35]. Однако реализация этих процессов связана с несколькими проблемами, а именно с доступностью данных, несогласованностью данных, масштабируемостью данных, интеграцией данных, геокодированием и конфиденциальностью данных. Моделирование на основе географической информационной системы помогает заинтересованным сторонам определить приоритетные области для реализации мер по повышению энергоэффективности.

В [36] представлена новая методология оценки энергетической и экономической целесообразности новых сетей централизованного теплоснабжения в существующих городских районах. Методология

состоит из инновационной многоступенчатой процедуры с использованием географических информационных систем и инструментов анализа данных.

В [37] ставят задачу оптимального распределения тепловых ресурсов по пространственно-распределенной сети. Решение этой проблемы гарантирует эффективное использование тепловых ресурсов и способствует созданию углеродно-нейтральных энергетических систем.

Задачи статьи

Суровые климатические условия России обуславливают высокую социальную и экономическую значимость теплоснабжения потребителей. В соответствии с этим качественный мониторинг состояния и планирование развития теплоснабжения страны и ее регионов являются стратегическим вектором научных исследований и процесса выработки и принятия решений по организации эффективного энергоснабжения потребителей [38].

Разработанные предложения

Системы мониторинга имеют решающее значение для выявления проблем с энергоэффективностью зданий. Для мониторинга показателей эффективности объектов теплоснабжения в реальном времени была разработана информационно-аналитическая система, основанная на облачных технологиях с доступом через веб-интерфейс. Система мониторинга построена с использованием архитектуры «модель–представление–контроллер», что позволяет использовать различные источники данных при анализе показателей энергоэффективности.

Для примера рассмотрим данные независимой закрытой системы теплоснабжения здания за год. График суточного теплового потребления Q рассматриваемой системы здания совместно с среднесуточной температурой наружного воздуха $T_{нв}$ представлен на рис. 1.

Для выбранной системы теплоснабжения представим анализ температурного режима. На рис. 2 приведены среднесуточные температуры подающего T_1 и обратного T_2 трубопроводов сезонной нагрузки (отопления и вентиляции), а также температура обратного трубопровода в соответствии с заданным графиком температур – T_2 по графику.

В соответствии с правилами технической эксплуатации тепловых энергоустановок среднесуточная температура обратной сетевой воды не должна превышать заданную температурным графиком температуру более чем на 5 %. На рис. 3 представлен график превышения температур теплоносителя обратного трубопровода заданной системы, из которого видно, что за выбранный период наблюдалось нарушение температурного режима.

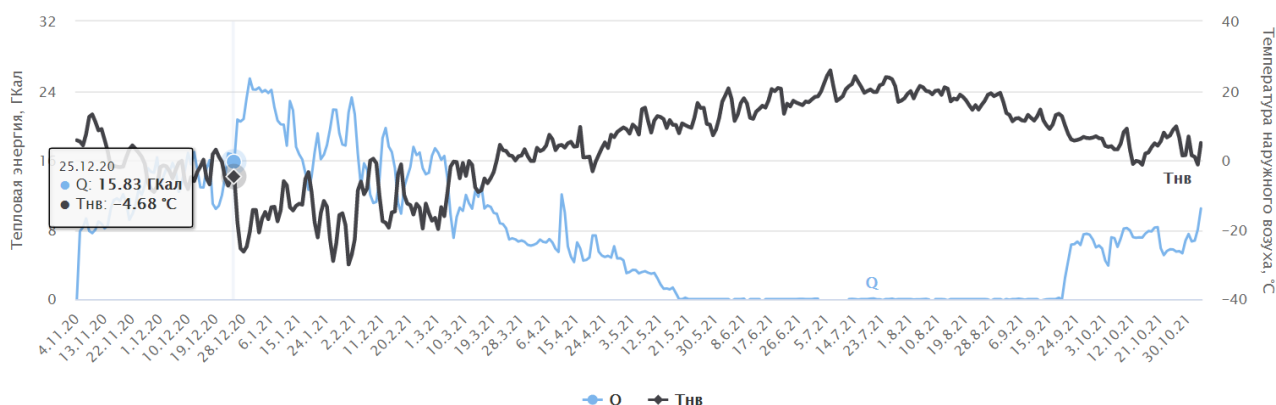


Рис. 1. График теплового потребления рассматриваемой системы здания
Fig. 1. Graph of heat consumption of the building system under consideration

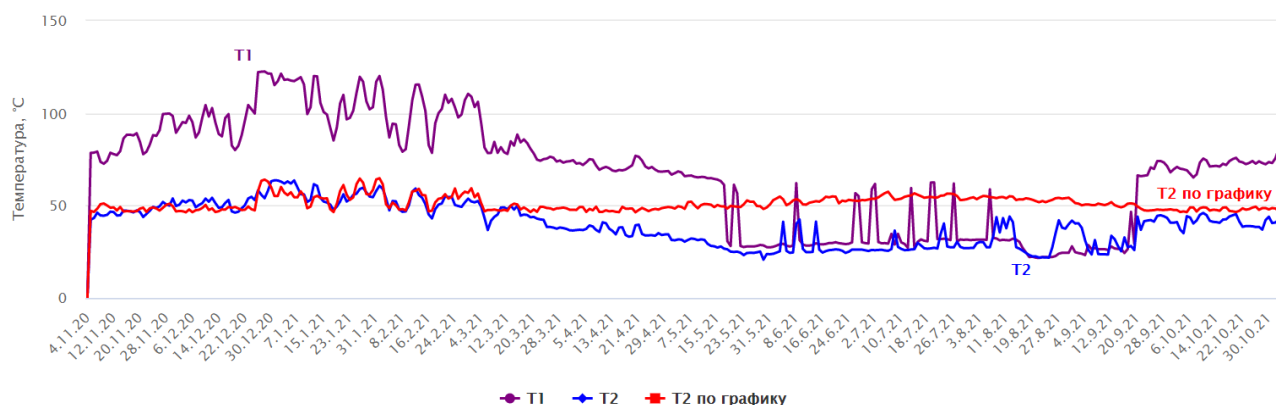


Рис. 2. График температур рассматриваемой системы здания
Fig. 2. Temperature graph of the building system under consideration



Рис. 3. График превышения температур теплоносителя обратного трубопровода рассматриваемой системы здания
Fig. 3. Graph of excess temperatures of the coolant in the return pipeline of the building system under consideration

На рис. 4 представлен график расхода теплоносителя в подающей V1 и обратной V2 линии системы отопления и вентиляции здания. Из графика видно, что разница между расходом в подающем и

обратном трубопроводах не превышает допустимую, при учете отсутствия теплopotребления в системе отопления и вентиляции в летний период.

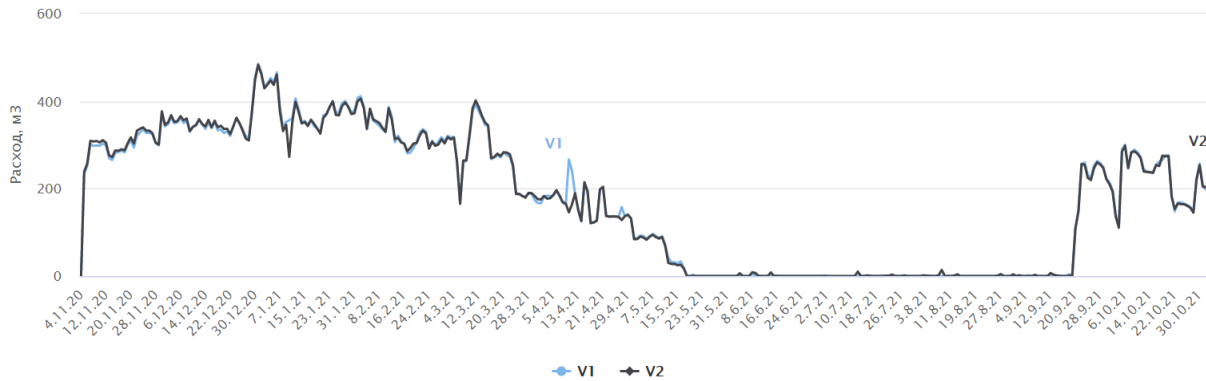


Рис. 4. График расхода теплоносителя рассматриваемой системы здания
Fig. 4. Graph of coolant consumption of the building system under consideration

Усредненную удельную характеристику расхода тепловой энергии на отопление и вентиляцию здания для действующего объекта можно определить на основании показаний прибора учета тепловой энергии, установленного на здании. Для этого необходимо отнести количество тепловой энергии, полученной объектом за период усреднения, к усредненной разнице между температурой внутреннего воздуха здания и температурой наружного воздуха, а также к отопляемому объему здания:

$$q = \frac{Q_{\text{уч.}}}{(t_{\text{вн}} - t_{\text{нар}}) \cdot V \cdot \tau} \approx \frac{k \cdot F}{V},$$

где q – удельная характеристика расхода тепловой энергии на отопление и вентиляцию здания, Вт/м³·К; $Q_{\text{уч.}}$ – интегральные показатели теплового потребления для периода усреднения, Дж; V – отопляемый объем здания, м³; τ – период усреднения, сек; F – площадь ограждающей поверхности здания, м²; k – коэффициент теплопередачи, Вт/м·К.

Однако есть существенные разночтения по поводу определения отопляемого объема здания. Базовые значения удельных годовых расходов от-

носятся на 1 м² площади, не отнесенной к общему имуществу здания, которая на 30–50 % меньше отопляемой площади. В связи с вышесказанным, а также из-за сложности получения достоверных данных о фактическом значении отопляемого объема здания, исключим отопляемый объем здания из уравнения, введя понятие удельного теплоснабжения:

$$q = \frac{Q_{\text{уч.}}}{(t_{\text{вн}} - t_{\text{нар}}) \cdot \tau}.$$

Удельная характеристика расхода тепловой энергии на отопление и вентиляцию здания принимается величиной постоянной, при этом класс энергосбережения жилых и общественных зданий присваивается и подтверждается не чаще одного раза в год. Рассмотрим изменение удельного теплоснабжения рассматриваемой системы, которое качественно определяет удельную характеристику расхода тепловой энергии на отопление и вентиляцию здания при неизменном отопляемом объеме здания. График удельного теплоснабжения q рассматриваемой системы представлен на рис. 5.

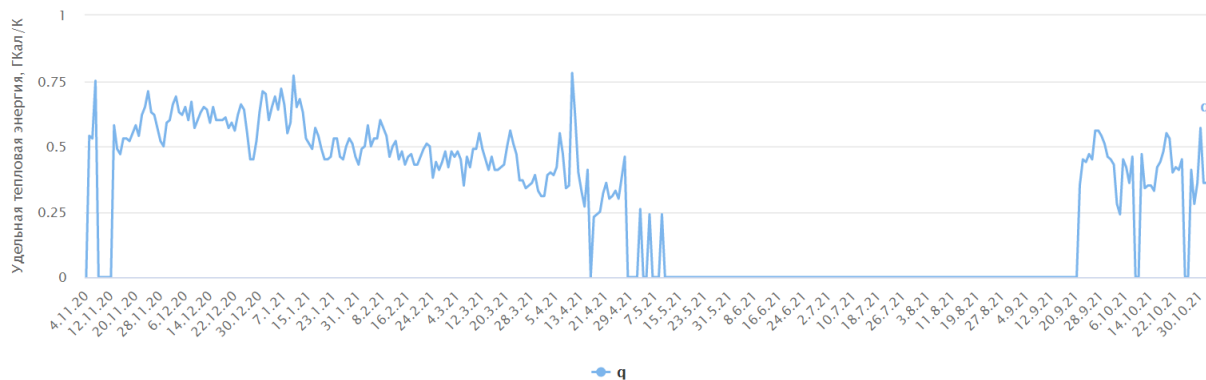


Рис. 5. График удельного теплоснабжения рассматриваемой системы здания
Fig. 5. Graph of specific heat consumption of the building system under consideration

Из графика можно заметить, что удельное теплопотребление рассматриваемой системы здания непостоянно. Большие колебания значений удельного теплопотребления здания говорят о проблемах в настройке системы управления теплопотреблением данного здания, что негативно влияет на его общую энергоэффективность. На рис. 6 представлен график относительного удельного теплопотребления q рассматриваемой системы здания. Данный график построен относительно некоторого среднего значения показателя удельного теплопотребления, который может в полной мере удовлетворить потребителей в тепловой энергии. Из графика видно, что величина относительного удельного теплопотребления рассматриваемой системы здания в некоторых случаях изменяется более чем в полтора раза.

Конечно, не для всех зданий характерно такое поведение данного показателя, но, к сожалению, большинство зданий не может похвастаться достаточной настройкой системы управления теплопотреблением для обеспечения параметров, соответствующих оптимальному потреблению, при кото-

ром достигается высокая энергоэффективность и комфорт таких систем. На рис. 7 приведен график относительного удельного теплопотребления q системы альтернативного здания с похожей конструкцией и отопляемым объемом здания. Из графика видно, что данная система имеет гораздо меньшее значение колебаний относительного удельного теплопотребления, что свидетельствует о лучшей, по сравнению с рассматриваемой системой, настройке управления.

Разработанная система мониторинга и анализа параметров позволяет для каждого здания получить величину отклонения показателя удельного теплопотребления здания от некоторого «оптимального» потребления, что, в свою очередь, помогает при принятии решений по повышению эффективности энергоснабжения потребителей.

Система мониторинга также включает в себя систему прогнозирования теплопотребления на основании исторических данных с использованием систем ИИ, что позволяет упростить процесс обнаружения аномалий, а также демонстрирует эффективность энергосберегающих мероприятий.

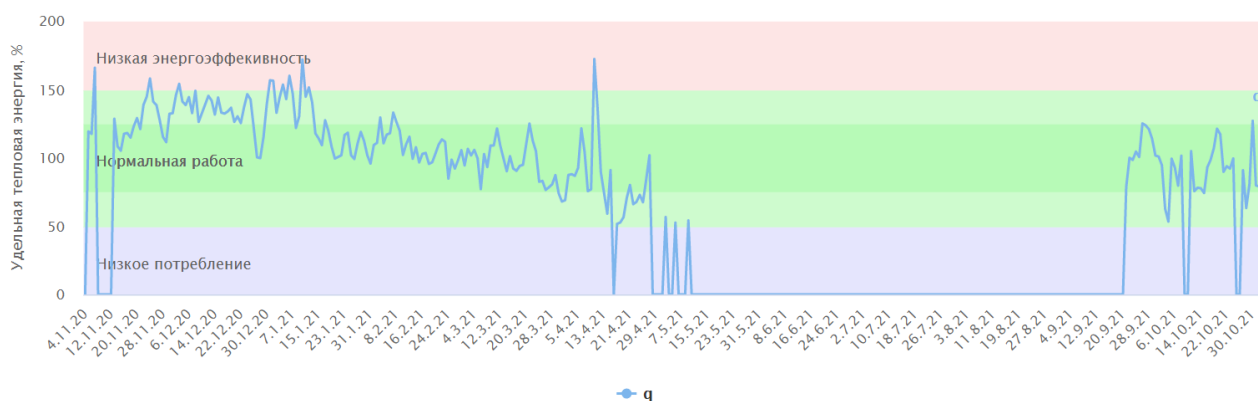


Рис. 6. График относительного удельного теплопотребления рассматриваемой системы здания
Fig. 6. Graph of the relative specific heat consumption of the building system under consideration

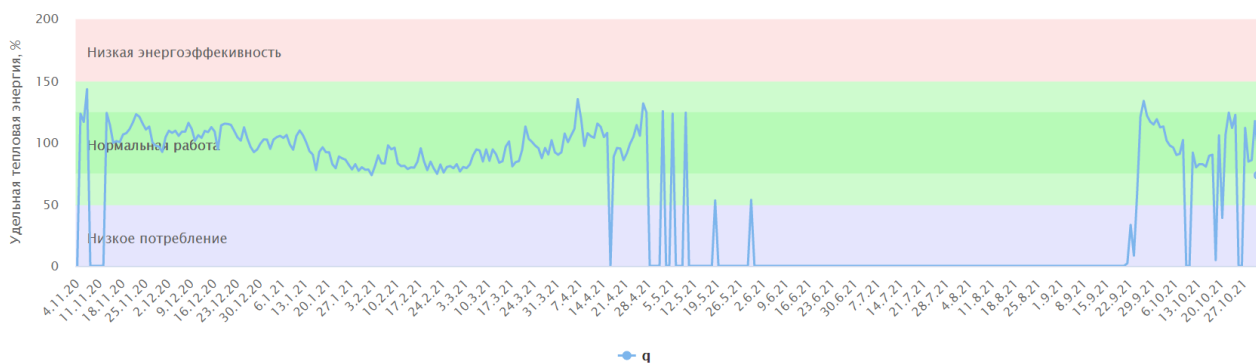


Рис. 7. График относительного удельного теплопотребления системы альтернативного здания
Fig. 7. Graph of relative specific heat consumption of an alternative building system

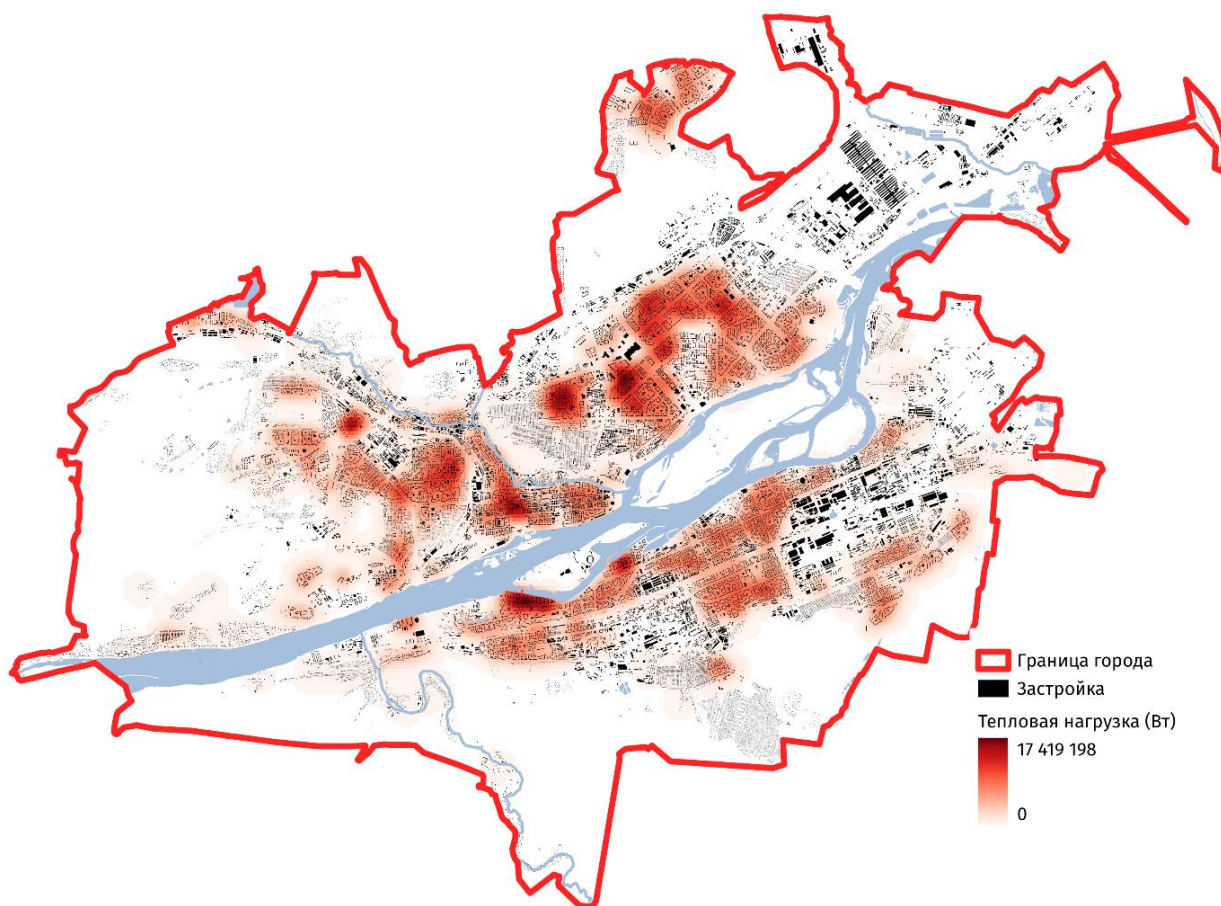


Рис. 8. Распределение тепловой нагрузки многоквартирного жилого фонда
Fig. 8. Distribution of heat load of multi-apartment housing stock

Геоинформационные системы позволяют в наглядном виде на картографической подложке отображать режим тепловых сетей и тематически визуализировать отдельные параметры (тепловые нагрузки, расход и скорость теплоносителя, температурный график и другие). С использованием геоинформационных технологий можно делать обобщенные выводы по тепловым картам, оверлейные операции для маркирования зон теплоснабжения, графовые алгоритмы с интерполяцией для отображения распределения тепловой энергии и сравнения с расчетным эффективным радиусом теплоснабжения, а также возможно абстрагирование через оверлейные операции над различными сетками (к примеру, над гексоидами). Также оверлейные операции позволяют получать суммарную статистику по различным территориям (площадь застройки в пределах зоны теплоснабжения, предельные отметки рельефа, административные единицы) и проводить технический анализ через построение буферов предельной близости от жилых зданий, кромок проезжей части и других объектов.

Был проведен сравнительный анализ обобщенной тепловой нагрузки жилой застройки, рассчи-

танной на основе открытых данных и данных системы мониторинга, который представлен на рис. 8.

За картографическую основу были взяты материалы некоммерческого веб-картографического проекта OpenStreetMap, откуда были выгружены полигоны застройки. Табличное пересечение с открытыми данными многоквартирной жилой застройки Фонда развития территорий даёт полигональный слой с геопривязкой и следующими атрибутивными данными: год постройки, общая площадь, этажность. В свободной кроссплатформенной геоинформационной среде QGIS были выполнены расчеты тепловой нагрузки жилых многоквартирных зданий с записью в таблицу результатов.

В результате выполненного геокодирования данные были нанесены на картографическую основу и выполнено пространственное пересечение со слоем гексагональной сетки. Выполнены следующие расчеты: удельная тепловая нагрузка, показанная на рис. 9, удельная годовая потребность в теплоте, удельная энергоэффективность зданий, а также получено распределение систем теплоснабжения, представленное на рис. 10.

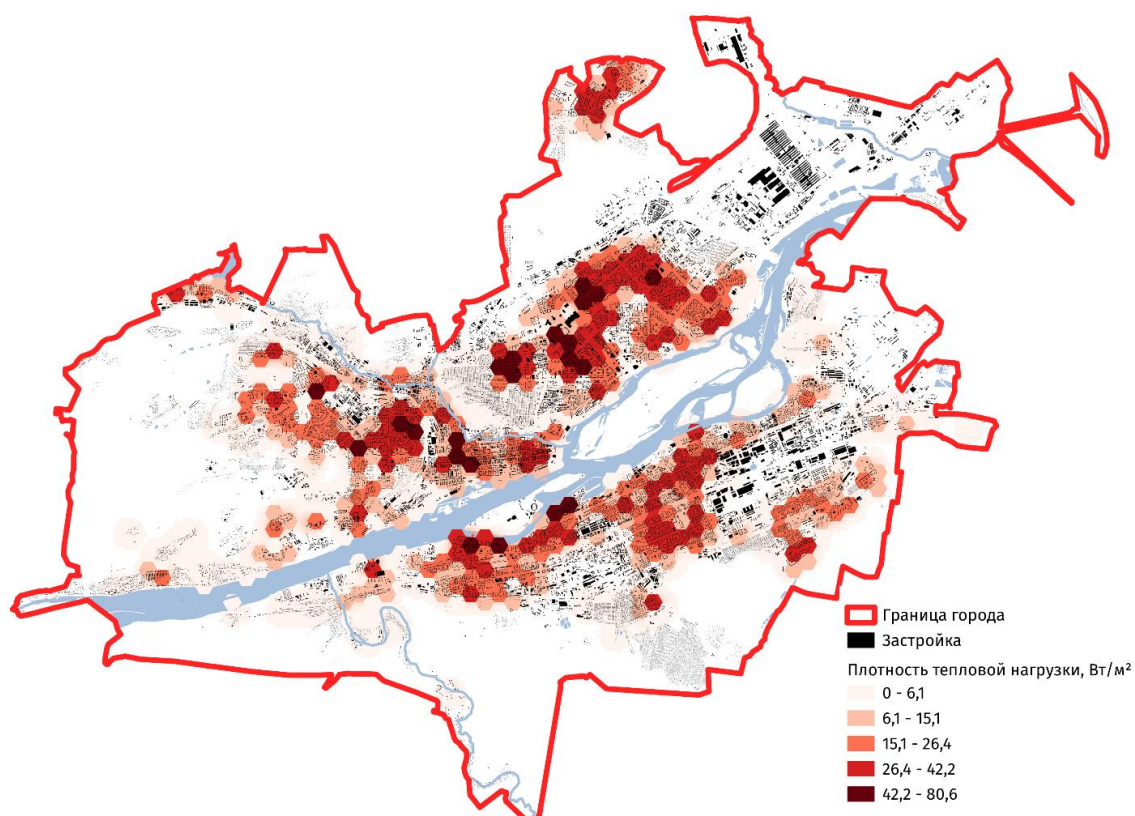


Рис. 9. Удельная тепловая нагрузка
Fig. 9. Specific heat load

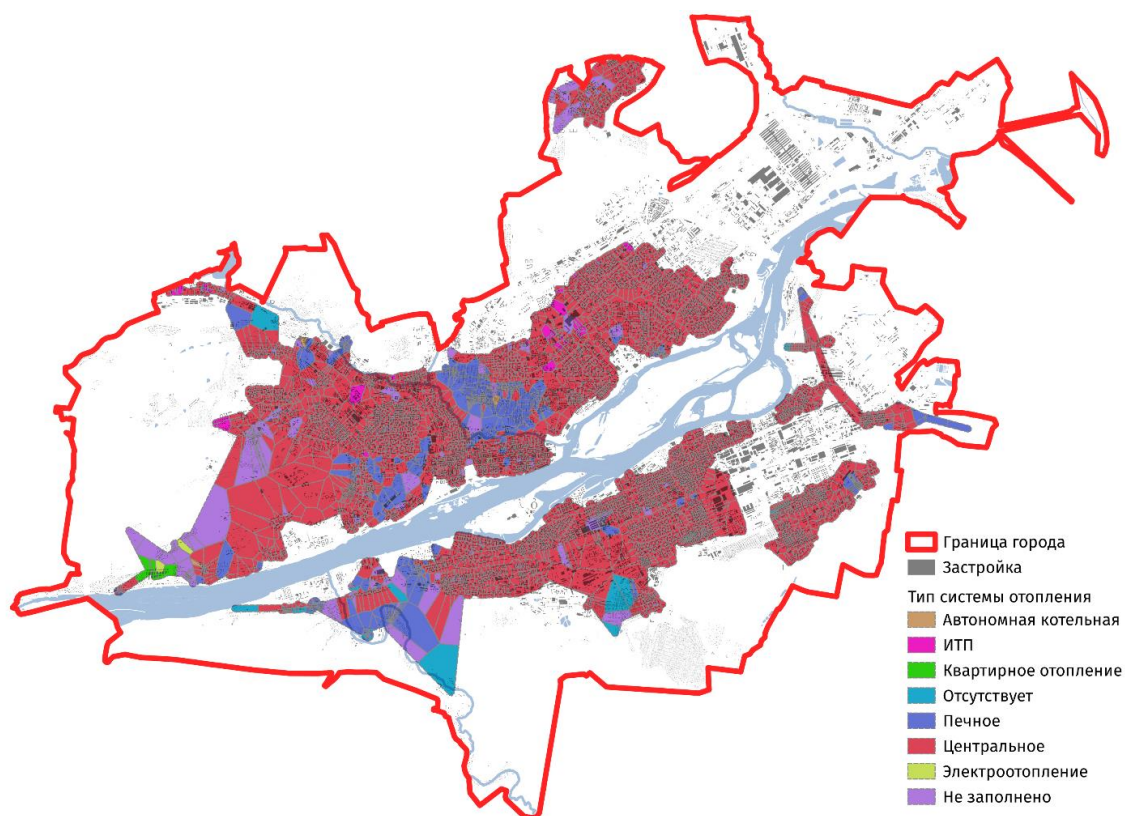


Рис. 10. Распределение систем теплоснабжения
Fig. 10. Distribution of heat supply systems

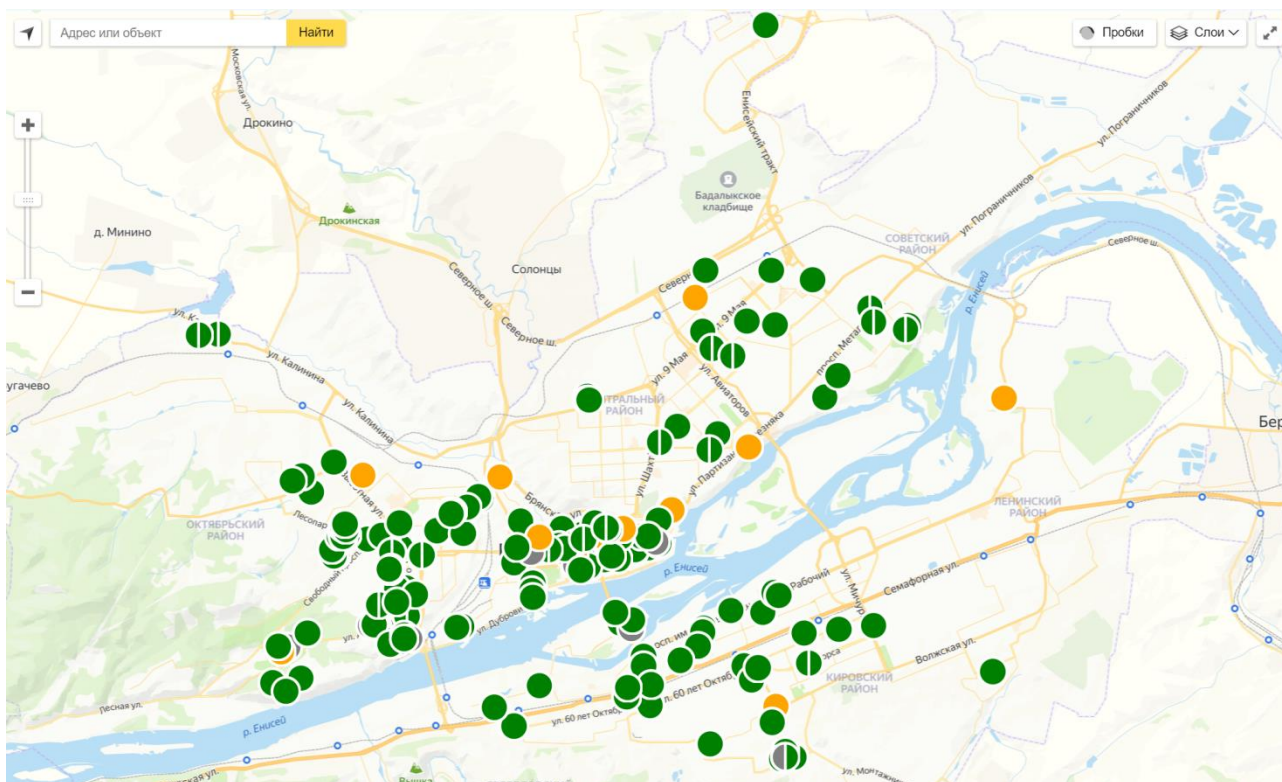


Рис. 11. Система мониторинга зданий
Fig. 11. Building monitoring system

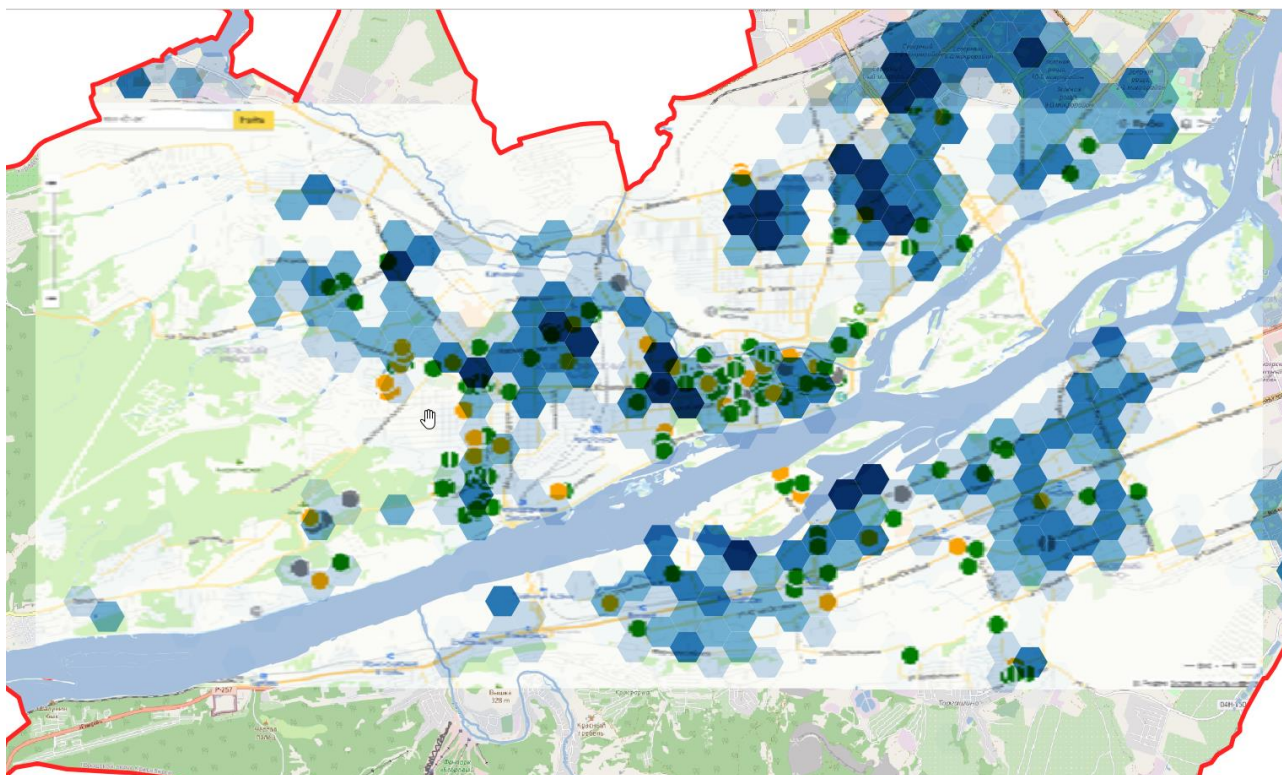


Рис. 12. Совмещение данных мониторинга с расчетными данными
Fig. 12. Combination of monitoring data with calculated data

Картосхемы распределения тепловой нагрузки и плотности тепловой нагрузки демонстрируют, что наибольшая удельная тепловая нагрузка приходится на новые жилые районы высотного домостроения.

В результате сопоставления данных о фактическом удельном и расчетном теплоснабжении и расчетном обнаружено, что потребители с наибольшим отклонением от нормативного теплоснабжения не входят в территории максимальной плотности тепловой нагрузки.

Дальнейший анализ необходимо вести с учетом топологии тепловых сетей.

Система мониторинга используется для значительного количества зданий, для которых рассчитывается показатель относительного удельного теплоснабжения с выводом на GIS-систему в реальном времени. На рис. 11 показано представление показателя относительного удельного теплоснабжения для зданий г. Красноярск. Зеленым отмечены здания, где показатель относительного удельного теплоснабжения не превышает порог низкой энергоэффективности, желтым – где превышает на данный момент.

Интеграция систем реального времени и геоинформационных систем позволяет получить реальный контекст для решения макроэкономических задач и создания более экологически рациональной

и надежной инфраструктуры. Показанное на рис. 12 совмещение данных мониторинга с расчетными данными позволяет оперативно принимать технически обоснованные и на данный период времени возможные, а также экономически целесообразные решения по актуализации Схемы теплоснабжения города.

Заключение

Энергоэффективность зданий остается сложной и не до конца изученной темой. Связанные с этим вопросы требуют постоянных усилий во многих областях исследования. Все классифицированные причины могут влиять на энергоэффективность здания, но зачастую сложно количественно оценить независимое влияние каждого воздействия из-за взаимной корреляции и вариабельности в каждом конкретном случае. Масштабные количественные многопараметрические анализы остаются немногочисленными и имеют значительные ограничения, что затрудняет вынесение окончательных суждений об оптимальных энергетических параметрах зданий. Среди стратегий, направленных на лучшее понимание способов повышения энергоэффективности, можно выделить углубленный мониторинг и анализ достаточно больших выборок зданий, что позволяет сделать выводы для значительной части современных зданий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. International Energy Agency, World Energy Outlook 2018. – 2018. URL: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2018> (дата обращения 16.10.2023).
2. Implementing the Energy Performance of Building Directive (EPBD) / G. Sutherland, P.G. Audi, A. Lacourt, A. Deliyannis, D. Sotiropoulos, K. Poseidon, P. McElmurray, M. Skrivanou, S. Koutsou, M.F. Davis, A. Fytro, M. Tsagkla // Intelligent Energy Europe Programme. – 2015. URL: www.epbd-ca.eu (дата обращения 16.10.2023).
3. Gram-Hanssen K., Georg S. Energy performance gaps: promises, people, practices // Building Research and Information. – 2017. – Vol. 46 (1). – P. 1–9.
4. Sunikka-Blank M., Galvin R. Introducing the prebound effect: the gap between performance and actual energy consumption // Building Research and Information. – 2012. – Vol. 40 (3). – P. 260–273.
5. Gerald M.S., Ghisi E. Building-level and Stock-level in contrast: a literature review of the energy performance of buildings during the operational stage // Energy and Buildings. – 2020. – Vol. 211. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2020.109810> (дата обращения 16.10.2023).
6. Shove E. What is wrong with energy efficiency? // Building Research and Information. – 2017. – Vol. 46 (7). – P. 1–11.
7. Review of 10 years research on building energy performance gap: life-cycle and stakeholder perspectives / P.X.W. Zou, X. Xu, J. Sanjayan, J. Wang // Energy and Buildings. – 2018. – Vol. 178. – P. 165–181.
8. Guerra-Santin O., Tweed C.A. In-use monitoring of buildings: an overview of data collection methods // Energy Build. – 2015. – Vol. 93. – P. 189–207.
9. McElroy D.J., Rosenow J. Policy implications for the performance gap of low-carbon building technologies // Building Research and Information. – 2019. – Vol. 47. – P. 611–623.
10. Behavioral strategies to bridge the gap between potential and actual savings in buildings / M. Moezzi, C. Hammer, J. Goins, A. Meier // Natl. Res. Cent. Canada. – 2014. URL: <https://doi.org/10.13140/2.1.1979.2649> (дата обращения 16.10.2023).
11. Marchio D., Rabl A. Energy-efficient gas-heated housing in France: predicted and observed performance // Energy and Buildings. – 1991. – Vol. 17. – P. 131–139.
12. Rethinking the role of occupant behavior in building energy performance: a review / Y. Zhang, X. Bai, F.P. Mills, J.C.V. Pezzey // Energy and Buildings. – 2018. – Vol. 172. – P. 279–294.
13. Rui Liang, Wangfei Ding, Mohamed Amine Khadimallah. Buildings' internal heat gains prediction using artificial intelligence methods // Energy and Buildings. – 2021. – Vol. 258. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2021.111794> (дата обращения 16.10.2023).
14. Lei Lei, Wei Chen, Wei Liu. A building energy consumption prediction model based on rough set theory and deep learning algorithms // Energy and Buildings. – 2021. – Vol. 240. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2021.110886> (дата обращения 16.10.2023).

15. Finkenrath M., Faber T., Leiprecht S. Holistic modelling and optimization of thermal load forecasting, heat generation and plant dispatch for a district heating network // *Energy*. – 2022. – Vol. 250. URL: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123666> (дата обращения 16.10.2023).
16. Shideh Shams Amiri, Maya Mueller, Simi Hoque. Investigating the application of a commercial and residential energy consumption prediction model for urban Planning scenarios with Machine Learning and Shapley Additive explanation methods // *Energy and Buildings*. – 2023. – Vol. 287. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2023.112965> (дата обращения 16.10.2023).
17. Yassine Himeur, Abdullah Alsalemi, Abbes Amira. Building power consumption datasets: Survey, taxonomy and future directions // *Energy and Buildings*. – 2020. – Vol. 227. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2020.110404> (дата обращения 16.10.2023).
18. Sofiat O. Abioye, Lukumon O. Oyedele, Ashraf Ahmed. Artificial intelligence in the construction industry: A review of present status, opportunities and future challenges // *Journal of Building Engineering*. – 2021. – Vol. 44. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103299> (дата обращения 16.10.2023).
19. Cozza S., Chambers J., Patel M.K. In search of optimal consumption: a review of causes and solutions to the Energy Performance Gap in residential buildings // *Energy and Buildings*. – 2021. – Vol. 249. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2021.111253> (дата обращения 16.10.2023).
20. Dahlström L., Broström T., Widén J. Advancing urban building energy modelling through new model components and applications: a review // *Energy and Buildings*. – 2022. – Vol. 266. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2022.112099> (дата обращения 16.10.2023).
21. González-Domínguez J., Sánchez-Barroso G., De Sousa Neves N. Cox proportional hazards model used for predictive analysis of the energy consumption of healthcare buildings // *Energy and Buildings*. – 2022. – Vol. 257. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2021.111784> (дата обращения 16.10.2023).
22. Borrelli Bart M., Hilde Breesch M. Evaluation and optimization of the performance of the heating system in a nZEB educational building by monitoring and simulation // *Energy and Buildings*. – 2021. – Vol. 231. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2020.110616> (дата обращения 16.10.2023).
23. Haichao Zheng, Ge Gao, Lihua Zhao. Monitoring and diagnostics of buildings' heat loss based on 3D IR model of multiple buildings // *Energy and Buildings*. – 2022. – Vol. 259. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2022.111889> (дата обращения 16.10.2023).
24. Аверьянов В.К., Горшков А.С., Васильев Г.П. Повышение эффективности централизованного теплоснабжения существующего жилого фонда // *Вестник гражданских инженеров*. – 2018. – № 6 (71). – С. 99–111.
25. Колосов М.В., Липовка Ю.Л. Использование компьютерного мониторинга энергоэффективности теплоснабжения зданий // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2021. – № 1 (129). – С. 30–38.
26. Белиловец В.И., Липовка Ю.Л. Проектирование подземных бесканальных, предварительно термически напряженных, тепловых сетей со стартовыми компенсаторами // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – № 7. – С. 57–69.
27. Липовка Ю.Л. Математическое моделирование систем теплоснабжения с обеспечением устойчивого энергосбережения // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2002. – № 1. – С. 89–92.
28. Липовка Ю.Л., Калабин Д.А. Гидравлическая устойчивость в условиях неравномерной автоматизации систем теплоснабжения // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2018. – № 3 (113). – С. 19–24.
29. Ali Mohammad U., Shamsi H., O'Donnell J. Review of urban building energy modeling (UBEM) approaches, methods and tools using qualitative and quantitative analysis // *Energy and Buildings*. – 2021. – Vol. 246. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2022.111889> (дата обращения 16.10.2023).
30. González-Torres M., Pérez-Lombard L., Bertoldi P. Activity and efficiency trends for the residential sector across countries // *Energy and Buildings*. – 2022. – Vol. 273. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2022.112428> (дата обращения 16.10.2023).
31. Данилов Г.К., Еделев А.В. Разработка геоинформационной системы для исследования живучести систем энергетики // *Системы анализа и обработки данных*. – 2022. – № 1 (85). – С. 41–58.
32. Максименко Е.В., Щербаненко К.А. прототип базы геоданных и 3D-модель общежития РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева // *Экология. Экономика. Информатика. Серия: Геоинформационные технологии и космический мониторинг*. – 2017. – Т. 2. – № 2. – С. 66–76.
33. Mutani G., Delmastro Ch., Corgnati S.P. Characterization of building thermal energy consumption at the urban scale // *Energy Procedia*. – 2016. – Vol. 101 – P. 384–391.
34. Evola G., Fichera A., Palermo V. Application of a mapping tool to plan energy saving at a neighborhood scale // *Energy Procedia*. – 2016. – Vol. 101 – P. 137–144.
35. Ali Mohammad U., Shamsi H., O'Donnell J. A data-driven approach for multi-scale GIS-based building energy modeling for analysis, planning and support decision making // *Applied Energy*. – 2020. – Vol. 279. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115834> (дата обращения 16.10.2023).
36. Lumberras M., Diarce G., Larrinaga P. Design of district heating networks in built environments using GIS: a case study in Vitoria-Gasteiz, Spain // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – Vol. 349. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131491> (дата обращения 16.10.2023).
37. Li X., Walch A., Chambers J. Optimal spatial resource allocation in networks: Application to district heating and cooling // *Computers & Industrial Engineering*. – 2022. – Vol. 171. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cie.2022.108448> (дата обращения 16.10.2023).
38. Стенников В.А., Добровольская Т.В. Методы регрессионного анализа в исследованиях теплоснабжения в России // *Вестник Российского экономического университета имени Г.В. Плеханова*. – 2018. – № 2 (98). – С. 142–153.

Информация об авторах

Михаил Викторович Колосов, кандидат технических наук, доцент кафедры теплотехники и гидрогазодинамики Политехнического института Сибирского федерального университета, Россия, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79; MKolosov@sfu-kras.ru; <https://orcid.org/0000-0003-4884-4889>

Алексей Юрьевич Липовка, кандидат технических наук, доцент кафедры градостроительства Института архитектуры и дизайна Сибирского федерального университета, Россия, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79; ALipovka@sfu-kras.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9840-8511>

Юрий Львович Липовка, доктор технических наук, профессор кафедры инженерных систем зданий и сооружений Инженерно-строительного института Сибирского федерального университета, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79; YLipovka@sfu-kras.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5065-676X>

Поступила в редакцию: 17.10.2023

Поступила после рецензирования: 09.11.2023

Принята к публикации: 14.06.2024

REFERENCES

1. *International Energy Agency, World Energy Outlook 2018*, 2018. Available at: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2018> (accesses 16 October 2023).
2. Sutherland G., Audi P.G., Lacourt A., Deliyannis A., Sotiropoulos D., Poseidon K., McElmuray P., Skrivanou M., Koutsou S., Davis M.F., Fytro A., Tsagkla M. Implementing the Energy Performance of Building Directive (EPBD). *Intelligent Energy Europe Programme*. 2015. Available at: www.epbd-ca.eu (accesses 16 October 2023).
3. Gram-Hanssen K., Georg S. Energy performance gaps: promises, people, practices. *Building Research and Information*, 2017, vol. 46 (1), pp. 1–9. DOI: 10.1080/09613218.2017.1356127.
4. Sunikka-Blank M., Galvin R. *Introducing the prebound effect: the gap between performance and actual energy consumption*, 2012, pp. 260–273. DOI: 10.1080/09613218.2012.690952.
5. Gerald M.S., Ghisi E. Building-level and Stock-level in contrast: a literature review of the energy performance of buildings during the operational stage. *Energy Build*, 2020. DOI: 10.1016/J.ENBUILD.2020.109810.
6. Shove E. What is wrong with energy efficiency? *Building Research & Information*, 2018, vol. 46, pp. 779–789. DOI: 10.1080/09613218.2017.1361746.
7. Zou P.X.W., Xu X., Sanjayan J., Wang J. Review of 10 years of research on building energy performance gap: life-cycle and stakeholder perspectives. *Energy Build*, 2018, vol. 178, pp. 165–181. DOI: 10.1016/j.enbuild.2018.08.040.
8. Guerra-Santin O., Tweed C.A. Tweed In-use monitoring of buildings: an overview of data collection methods. *Energy Build*, 2015, vol. 93, pp. 189–207. DOI: 10.1016/j.enbuild.2015.02.042.
9. McElroy D.J., Rosenow J. Policy implications for the performance gap of low-carbon building technologies. *Res. Inf.*, 2019, vol. 47, pp. 611–623. DOI: 10.1080/09613218.2018.1469285.
10. Moezzi M., Hammer C., Goins J., Meier A. Behavioral strategies to bridge the gap between potential and actual savings in buildings. *Natl. Res. Cent. Canada*, 2014. DOI: 10.1289/ehp.1002503.
11. Marchio D., Rabl A. Energy-efficient gas-heated housing in France: predicted and observed performance. *Energy Build*, 1991, vol. 17, pp. 131–139. DOI: 10.1016/0378-7788(91)90005-N.
12. Zhang Y., Bai X., Mills F.P., Pezzey J.C.V. Rethinking the role of occupant behavior in building energy performance: a review. *Energy Build*, 2018, vol. 172, pp. 279–294. DOI: 10.1016/j.enbuild.2018.05.017.
13. Rui Liang, Wangfei Ding, Mohamed Amine. Khadimallah Buildings' internal heat gains prediction using artificial intelligence methods. *Energy and Buildings*, 2022, vol. 258, Article 111794. DOI: 10.1016/j.enbuild.2021.111794.
14. Lei Lei, Wei Chen, Wei Liu. A building energy consumption prediction model based on rough set theory and deep learning algorithms. *Energy and Buildings*, 2021, vol. 240, Article 110886. DOI: 10.1016/j.enbuild.2021.110886.
15. Finkenrath M., Faber T., Leiprecht S. Holistic modeling and optimization of thermal load forecasting, heat generation and plant dispatch for a district heating network. *Energy*, 2022, vol. 250, Article 123666. DOI: 10.1016/j.energy.2022.123666.
16. Shideh Shams Amiri, Maya Mueller, Simi Hoque. Investigating the application of a commercial and residential energy consumption prediction model for urban Planning scenarios with Machine Learning and Shapley Additive explanation methods. *Energy and Buildings*, 2023, vol. 287, Article 112965. DOI: 10.1016/j.enbuild.2023.112965.
17. Yassine Himeur, Abdullah Alsalemi, Abbes Amira. Building power consumption datasets: Survey, taxonomy and future directions. *Energy and Buildings*, 2020, vol. 227, Article 110404. DOI: 10.1016/j.enbuild.2020.110404.
18. Sofiat O. Abioye, Lukumon O. Oyedele, Ashraf Ahmed. Artificial intelligence in the construction industry: A review of present status, opportunities and future challenges. *Journal of Building Engineering*, 2021, vol. 44, Article 103299. DOI: 10.1016/j.job.2021.103299.
19. Cozza S., Chambers J., Patel M.K. In search of optimal consumption: a review of causes and solutions to the Energy Performance Gap in residential buildings. *Energy and Buildings*, 2021, vol. 249, Article 111253. DOI: 10.1016/j.enbuild.2021.111253.
20. Dahlström L., Broström T., Widén J. Advancing urban building energy modeling through new model components and applications: a review. *Energy and Buildings*, 2022, vol. 266, Article 112099. DOI: 10.1016/j.enbuild.2022.112099.
21. González-Domínguez J., Sánchez-Barroso G., De Sousa Neves N. Cox proportional hazards model used for predictive analysis of the energy consumption of healthcare buildings. *Energy and Buildings*, 2021, vol. 257, Article 111784. DOI: 10.1016/j.enbuild.2021.111784.

22. Borrelli M., Merema B., Breesch H. Evaluation and optimization of the performance of the heating system in a nZEB educational building by monitoring and simulation. *Energy and Buildings*, 2020, vol. 231, Article 110616. DOI: 10.1016/j.enbuild.2020.110616.
23. Haichao Zheng, Ge Gao, Lihua Zhao. Monitoring and diagnostics of buildings' heat loss based on 3D IR model of multiple buildings. *Energy and Buildings*, 2022, vol. 259, Article 111889. DOI: 10.1016/j.enbuild.2022.111889
24. Averyanov V.K., Gorshkov A.S., Vasilyev G.P. Increasing the efficiency of centralized heat supply of existing housing stock. *Bulletin of Civil Engineers*, 2018, no. 6 (71), pp. 99–111. (In Russ.)
25. Kolosov M.V., Lipovka Yu.L. Using computer monitoring of energy efficiency of heat consumption in buildings. *Energy saving and water treatment*, 2021, no. 1 (129), pp. 30–38. (In Russ.)
26. Belilovets V.I., Lipovka Yu.L. Design of underground ductless, thermally pre-stressed heat pipelines with starting compensators. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 7, pp. 57–69. (In Russ.)
27. Lipovka Yu.L. Mathematical modeling of heat supply systems ensuring sustainable energy saving. *Energy saving and water treatment*, 2002, no. 1, pp. 89–92. (In Russ.)
28. Lipovka Yu.L., Kalabin D.A. Hydraulic stability in conditions of uneven automation of heat supply systems. *Energy saving and water treatment*, 2018, no. 3 (113), pp. 19–24. (In Russ.)
29. Ali Mohammad U., Shamsi H., O'Donnell J. Review of urban building energy modeling (UBEM) approaches, methods and tools using qualitative and quantitative analysis. *Energy and Buildings*, 2021, vol. 246, Article 111073. DOI: 10.1016/j.enbuild.2021.111073.
30. González-Torres M., Pérez-Lombard L., Bertoldi P. Activity and efficiency trends for the residential sector across countries. *Energy and Buildings*, 2022, vol. 273, Article 112428. DOI: 10.1016/j.enbuild.2022.112428.
31. Danilov G.K., Edelev A.V. Development of a geographic information system for studying the survivability of energy systems. *Systems for analysis and data processing*, 2022, no. 1 (85), pp. 41–58. (In Russ.)
32. Maksimenko E.V., Shcherbanenko K.A. A prototype of a geodatabase and a 3D model of the dormitory of the RSAU-MSHA named after K.A. Timiryazeva. *Ecology. Economy. Computer science. Series: Geoinformation technologies and space monitoring*, 2017, vol. 2, no. 2, pp. 66–76. (In Russ.)
33. Mutani G., Delmastro Ch., Corngati S.P. Characterization of Building Thermal Energy Consumption at the Urban Scale. *Energy Procedia November*, 2016, vol. 101, pp. 384–391, DOI: 10.1016/j.egypro.2016.11.049.
34. Evola G., Fichera A., Palermo V. Application of a Mapping tool to Plan Energy Saving at a Neighborhood Scale. *Energy Procedia*, 2016, vol. 101, pp. 137–144. DOI: 10.1016/j.egypro.2016.11.018.
35. Ali Mohammad U., Shamsi H., O'Donnell J. A data-driven approach for multi-scale GIS-based building energy modeling for analysis, planning and support decision making. *Applied Energy*, 2020, vol. 279, Article 115834. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.115834.
36. Lumbreras M., Diarce G., Larrinaga P. Design of district heating networks in built environments using GIS: A case study in Vitoria-Gasteiz, Spain. *Journal of Cleaner Production*, 2022, vol. 349, Article 131491. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131491.
37. Li X., Walch A., Chambers J. Optimal spatial resource allocation in networks: Application to district heating and cooling. *Computers & Industrial Engineering*, 2022, vol. 171, Article 108448. DOI: 10.1016/j.cie.2022.108448.
38. Stennikov V.A., Dobrovolskaya T.V. Methods of regression analysis in studies of heat consumption in Russia. *Bulletin of the Russian Economic University named after G.V. Plekhanov*, 2018, no. 2 (98), pp. 142–153. (In Russ.)

Information about the authors

Mikhail V. Kolosov, Cand. Sc., Associate Professor, Siberian Federal University, 79, Svobodny avenue, Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation; MKolosov@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4884-4889>

Alexey Yu. Lipovka, Cand. Sc., Associate Professor, Siberian Federal University, 79, Svobodny avenue, Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation; ALipovka@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9840-8511>

Yuri L. Lipovka, Dr. Sc., Professor, Siberian Federal University, 79, Svobodny avenue, Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation; YLipovka@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5065-676X>

Received: 17.10.2023

Revised: 09.11.2023

Accepted: 14.06.2024

УДК 541.64:532.135

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4378

Шифр специальности ВАК: 1.4.12

Противотурбулентная эффективность растворов нефтерастворимых полимеров и коллоидных систем при течении в цилиндрическом канале

В.Н. Манжай^{1,2}✉

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск*

² *Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск*

✉ mang@ipc.tsc.ru

Аннотация. Актуальность. Использование противотурбулентных присадок при трубопроводном транспорте углеводородных жидкостей по магистральным трубопроводам позволит заметно снизить энергопотребление силовых насосных станций. **Цель:** сравнительный анализ эффективности противотурбулентного действия высокомолекулярных полимеров и композиций поверхностно-активных веществ. **Методы:** лабораторные эксперименты по изучению текучести разбавленных растворов полимеров и дисперсных систем поверхностно-активных веществ через цилиндрический канал турбулентного реометра. **Результаты.** Проведены сравнительные экспериментальные исследования противотурбулентной эффективности предельно разбавленных растворов полимеров и коллоидных систем. Получены результаты, свидетельствующие о более высокой противотурбулентной эффективности высокомолекулярных полимеров по сравнению с мицеллярными системами поверхностно-активных веществ. В качестве образцов при экспериментальном сравнении гидродинамической эффективности использованы растворы высокомолекулярного полибутадиена и полигидроксидикарбокилаты алюминия в бензине. Описана лабораторная установка, на которой проводились исследования, и представлены использованные формулы для количественных расчетов. Рассмотрена структура полимерных растворов и коллоидных систем, и дано теоретическое объяснение предпочтительному использованию в промышленной практике на реальных трубопроводах высокомолекулярных полимеров в предельно малых концентрациях. Установлен различный механизм деградации противотурбулентных свойств полимерных растворов и дисперсных систем поверхностно-активных веществ, обусловленный различным строением макромолярных клубков полимеров с иммобилизованным растворителем и мицелл из низкомолекулярных соединений дифильного строения. Приведены аргументы, которые объясняют деградацию противотурбулентных свойств полимеров не деструкцией карбоцепных макромолекул, а распадом в турбулентном потоке исходных крупных ассоциатов, состоящих из большого числа цепей, на индивидуальные и более мелкие макромолекулярные клубки с иммобилизованным растворителем.

Ключевые слова: противотурбулентные присадки, полимеры, макромолекулы, поверхностно-активные вещества, турбулентное течение, гидродинамическое сопротивление, эффект Томса

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования РФ (НИОКТР № 121031500048-1).

Для цитирования: Манжай В.Н. Противотурбулентная эффективность растворов нефтерастворимых полимеров и коллоидных систем при течении в цилиндрическом канале // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 221–230. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4378

UDC 541.64:532.135

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4378

Anti-turbulent efficiency of oil-soluble polymer solutions and colloid systems flowing through cylindrical channel

V.N. Manzhay^{1,2}✉

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

² Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, Tomsk, Russian Federation

✉ mang@ipc.tsc.ru

Abstract. Relevance. The use of anti-turbulent additives for transporting hydrocarbon liquids through main pipelines allows reducing significantly the energy consumption of pumping power stations. **Aim.** Comparative analysis of the anti-turbulent efficiency of high-molecular polymers and compositions of surfactants. **Methods.** Laboratory-scale experimentation aimed to study the flow of dilute polymer solutions and dispersed surfactant systems through a cylindrical channel of a turbulent rheometer. **Results.** The author has carried out the comparative experimental studies of the anti-turbulent efficiency of extremely dilute solutions of polymers and colloidal systems. The results were obtained that suggest a higher anti-turbulent efficiency of high-molecular-weight polymers compared to micellar surfactant systems. Solutions of high molecular weight polybutadiene and aluminum polyhydroxydicarboxylates in gasoline were used as samples for the experimental comparison of hydrodynamic efficiency. The paper describes the laboratory setup, on which the studies were carried out, and introduces the formulas used for quantitative calculations. The structure of polymer solutions and colloidal systems is considered and a theoretical explanation is given for the preferential use in industrial practice of high-molecular polymers in extremely low concentrations in real pipelines. It was found out that the mechanisms of degradation of anti-turbulent properties of polymer solutions and dispersed surfactant systems are different. This is due to the difference in the structure of macromolar coils of polymer with an immobilized solvent and that of micelles from low molecular amphiphilic compounds. The paper introduces the arguments that explain the degradation of the anti-turbulent properties of polymers not by the destruction of carbon-chain macromolecules, but by decomposition in a turbulent flow of the original large associates, consisting of a large number of chains, into individual and smaller macromolecular coils with an immobilized solvent.

Keywords: anti-turbulent additives, polymers, macromolecules, surfactants, turbulent flow, hydrodynamic drag, Toms effect

Acknowledgements: This research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number 121031500048-1).

For citation: Manzhay V.N. Anti-turbulent efficiency of oil-soluble polymer solutions and colloid systems flowing through cylindrical channel. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 221–230. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4378

Введение

Известно [1–3], что при турбулентном режиме течения разбавленных растворов высокомолекулярных полимеров или концентрированных (мицеллярных) систем поверхностно-активных веществ (ПАВ) наблюдается уменьшение коэффициента гидродинамического сопротивления (λ), которое сопровождается увеличением объемной скорости течения в цилиндрическом канале или снижением энергетических затрат (DR , %) на перекачку единицы объема жидкости. Это явление, известное под названием «эффект Томса», или эффекта снижения гидродинамического сопротивления (СГДС), в настоящее время применяется в трубопроводном транспорте нефти [4–10].

В промышленной практике для интенсификации перекачки углеводородных жидкостей в основном

используют предельно разбавленные растворы ($C < 10$ г/м³) высокомолекулярных нефтерастворимых полимеров ($M_r > 1 \cdot 10^6$) карбоцепной природы, которые по сравнению с мицеллярными системами, сформированными на основе низкомолекулярных соединений ($M_r < 1 \cdot 10^3$) дифильной структуры, обладают более высокой технологической и экономической эффективностью. Поэтому для получения сравнимого эффекта СГДС при использовании растворов полимеров или систем с ПАВ последние присадки необходимо дозировать в гораздо более высоких массовых концентрациях ($C > 1000$ г/м³), что экономически нерентабельно. Ещё одной из причин предпочтительного использования растворов полимеров по сравнению с мицеллярными системами ПАВ в антитурбулентных технологиях перекачки жидкостей является различная устойчи-

вость присадок той или иной физико-химической природы к деградации при их нахождении в конкретных гидродинамических условиях работающего трубопровода. Следует отметить, что эксплуатация магистральных нефтепроводов обычно осуществляется в турбулентном режиме течения при очень больших значениях чисел Рейнольдса ($Re \sim 1 \cdot 10^4 \dots 1 \cdot 10^6$) и относительно малых величинах напряжения сдвига на стенке трубы ($\tau_w \sim 1 \dots 10$ Па). Поэтому для технологически грамотного и экономически выгодного применения противотурбулентных присадок в промышленной практике необходимо учитывать физико-химическую структуру растворов полимеров и мицеллярных систем, а также влияние на них гидродинамических параметров течения.

Структура полимерных растворов и коллоидных систем

Нефтерастворимые полимерные макромолекулы в растворе имеют ассиметричную нитевидную структуру и состоят из большого числа однотипных мономерных звеньев, ковалентно связанных между собой в линейную цепь энергетически прочными химическими связями ($E_{\text{ков.св.}} \sim 200 \dots 400$ кДж/моль). Звенья под действием теплового движения окружающих молекул растворителя непрерывно совершают вращательное движение относительно друг друга, приводящее к постоянной смене конформаций клубка. Торсионное вращение звеньев цепи вокруг оси ковалентных связей, связывающих соседние атомы, приводит к хаотичному сворачиванию полимерных цепей в рыхлые макромолекулярные клубки больших размеров ($V_k > 1 \cdot 10^{-21}$ м³). Во внутренних полостях объёмов клубков находятся (иммобилизованы) молекулы растворителя, имеющие очень малые размеры ($v < 1 \cdot 10^{-27}$ м³), которые в термодинамически хорошем растворителе для используемого образца полимера составляют более 99 % массы и объёма всего клубка (рис. 1). Следовательно, молекулы растворителя занимают подавляющую долю всего макромолекулярного клубка, матрицей (арматурой) которого является полимерная цепь, определяющая размеры и форму клубка. Звенья полимерной цепи и ближние к ним молекулы растворителя скоординированы между собой слабыми силами межмолекулярного взаимодействия ($E \sim 1 \dots 20$ кДж/моль), поэтому структура клубка, находящегося в покое (равновесном состоянии), частично упорядочена, т. е. система имеет ближний порядок.

Наличие вандерваальсовых сил взаимодействия между молекулами растворителя и звеньями цепей уменьшает степень турбулизации (хаотизации) полимерного раствора при его течении по сравнению с низкомолекулярной жидкостью без полимера. При перекачивании полимерного раствора по цилиндрическому каналу и появлении силы трения

между смещающимися относительно друг друга смежными слоями раствора происходит также и интенсификация внутримакромолекулярного вращения сегментов цепи. Вследствие этого клубки частично деформируются, но при этом не происходит разрушения «армирующего» полимерного каркаса клубков (рис. 1). Из-за большой величины энергии ковалентной связи между соседними атомами основного «хребта» карбоцепных макромолекул деструкция полимерных цепей $(-\text{CHR}\dot{\text{C}}\text{H}_2-)_n$, приводящая к уменьшению молекулярной массы образца, возможна только при высоких напряжениях сдвига между слоями ($\tau_w > 100$ Па). Но при невысоких величинах напряжения сдвига, характерных для магистральных нефтепроводов ($\tau_w < 10$ Па), разрыва ковалентной связи в цепи не происходит, а упорядоченность клубков при их деформировании лишь незначительно уменьшается вследствие нарушения слабого межмолекулярного взаимодействия между звеньями цепи и молекулами включенного во внутренний объём клубка растворителя. Следовательно, при сдвиговой деформации клубков энтропия таких систем увеличивается. После остановки течения и снятия действия внешней силы трения клубки обратимо восстанавливают свою сферическую форму (энтропия уменьшается). Поэтому принято считать, что упругость макромолекулярных клубков имеет энтропийную природу.

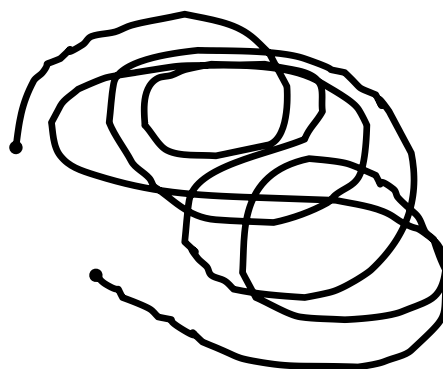


Рис. 1. Полимерная цепь с иммобилизованным растворителем, хаотично свернутая в рыхлый клубок с объёмом (V_k)

Fig. 1. Polymer chain with an immobilized solvent, randomly coiled into a loose coil with a volume (V_k)

Экспериментально установлено [11–16], что при перекачке углеводородных жидкостей с введенными добавками нефтерастворимых полимеров по мере удаления таких жидкостей от пункта дозирования агентов снижения гидродинамического сопротивления наблюдается деградация противотурбулентных свойств полимерной присадки. Наблюдаемому факту можно дать физическое объяснение, если учесть, что дозируемая в турбулентный поток

добавка первоначально находится в консистенции вязкого концентрированного раствора, в котором макромолекулы цепного строения механически переплетены между собой и входят в состав ассоциатов (рис. 2). При турбулентном режиме течения происходит перемешивание жидкости, сопровождающееся распутыванием цепей и распадом крупных ассоциатов (V_{Acc}) на кинетически индивидуальные и более мелкие макромолекулярные клубки с иммобилизованным растворителем ($V_k < V_{Acc}$).

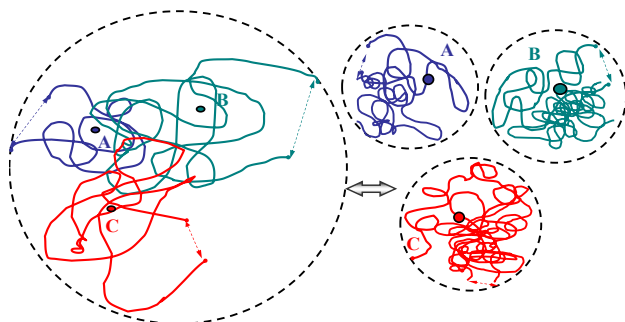


Рис. 2. Схема распада крупного ассоциата при течении раствора на более мелкие кинетически индивидуальные макромолекулярные клубки ($V_{Acc} > V_k$)

Fig. 2. Scheme of dissociation of a large associate into smaller kinetically individual macromolecular coils ($V_{Acc} > V_k$) during a solution flow

В дисперсионной среде коллоидной системы той или иной полярности в отличие от растворов высокомолекулярных полимеров находятся поверхностно-активные молекулы небольшой молекулярной массы и дифильного строения, т. е. они имеют полярную (гидрофильную) функциональную группу и неполярный (гидрофобный) углеводородный заместитель. Молекулы ПАВ при небольшой концентрации находятся в растворенном состоянии, т. е. система является истинным раствором. При увеличении содержания ПАВ в системе и после достижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) наблюдается объединение небольших дифильных молекул в крупные агрегаты (мицеллы), и такая дисперсная система становится золем. При приближении концентрации молекул ПАВ к ККМ наблюдается резкое изменение физико-химических свойств системы, а именно: коэффициентов вязкости и диффузии, величины светорассеяния и т. д.

В зависимости от полярности дисперсионной среды мицеллы могут иметь различное строение (рис. 3). Например, в углеводородной среде неполярные части молекул, составляющих мицеллу, обращены в сторону неполярной дисперсионной среды (рис. 3, б). Молекулы малой молекулярной

массы в мицелле связаны между собой энергетически слабыми силами межмолекулярного взаимодействия ($E_{ММВ} \sim 1 \dots 20$ кДж/моль), поэтому даже небольшие внешние воздействия (нагревание, трение при течении, действие различных физических полей и т. д.) могут приводить к разрушению мицелл или их агрегированию. Мицеллы структуры (рис. 3, б) такими же слабыми силами межмолекулярного взаимодействия (ММВ) могут в своей внешней рыхлой части удерживать неполярные молекулы нефтяного происхождения и тем самым упорядочивать углеводородную среду и, следовательно, предотвращать возникновение турбулентных вихрей.

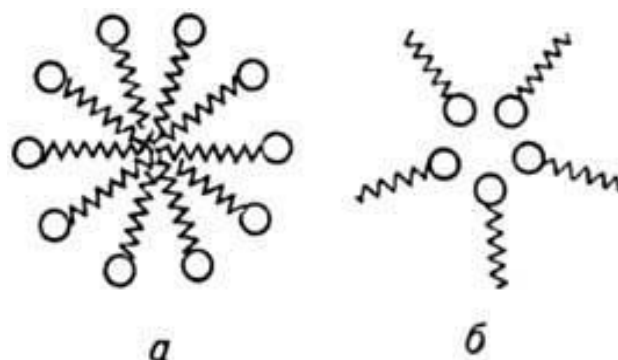


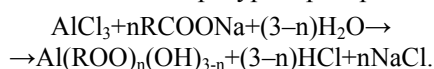
Рис. 3. Мицелла, состоящая из низкомолекулярных молекул дифильного строения, находящихся в полярной (а) и неполярной (б) дисперсионной среде

Fig. 3. Micelle consisting of low-molecular amphiphilic molecules in a polar (a) and non-polar (b) dispersion medium

Технологический интерес к коллоидным системам, в которых проявляется эффект Томса, в отличие от высокомолекулярных полимеров обусловлен их способностью обратимо восстанавливать свою структуру после разрушения под действием сдвиговых нагрузок при течении [2, 10, 17–21]. Мицеллярные системы в настоящее время находят применение в гидравлических системах, в которых жидкость циркулирует по замкнутому контуру и многократно проходит через насосы и местные сопротивления, в которых реализуются большие напряжения сдвига. После разрушения мицелл на этих препятствиях они через непродолжительное время снова восстанавливают свою структуру и, следовательно, способность проявлять противотурбулентную эффективность. Сдерживающим фактором для широкого применения коллоидных систем в энергосберегающей технологии трубопроводного транспорта является необходимость использовать исходные реагенты (ПАВ) в больших количествах. Антитурбулентные свойства ПАВ становятся за-

метными только в случае их применения в концентрации на 2–3 порядка, превышающей концентрацию высокомолекулярных полимеров ($M_p > 1 \cdot 10^6$).

Промежуточное положение между полимерами и ПАВ, как по структуре, так и по противотурбулентным свойствам, занимают координационные полимеры, к числу которых относятся нефтерастворимые полигидроксидикарбоксилаты многовалентных металлов, в частности алюминия (Al). Синтез органических солей алюминия подробно описан в работе [21], и его химическая суть сводится к проведению в водной среде следующей реакции при заданной температуре и pH среды:



Растворимость карбоксилатов Al в воде и углеводородном растворителе зависит от степени замещения гидроксильных групп при трехвалентном катионе алюминия на остатки карбоновых кислот, а также от температуры и кислотности среды. Щелочные соли карбоновых кислот – это соли миристиновой, лауриновой, пальмитиновой, стеариновой и некоторых других кислот. Однозамещённые соли Al частично растворяются как в воде, так и в углеводородной среде, т. е. являются типичными ПАВ. Высушенные продукты реакции (двух- и трехзамещённые соли Al) растворяются только в углеводородных жидкостях. Интерес для снижения сопротивления нефти и светлых нефтепродуктов представляют только гидроксидикарбоксилаты, высушенные образцы которых при растворении перестраиваются и превращаются в цепные структуры – полигидроксидикарбоксилаты, которые набухают и медленно растворяются в углеводородах. В результате получаются вязкие истинные растворы, подобные растворам синтетических карбоцепных полимеров. Молекулы малой молекулярной массы дизамещённой органической соли $\text{Al}(\text{ROO})_2(\text{OH})$ в процессе растворения вступают в реакцию конденсации через координационную связь дикарбоксилатов $[(\text{ROO})_2\text{Al} \dots \text{OH} \dots \text{Al}(\text{ROO})_2]_m$, величина энергии координационной связи ($E_{\text{кор.св.}}$) имеет промежуточное значение в ряду ($E_{\text{ков.св.}} > E_{\text{кор.св.}} > E_{\text{ммв.}}$). В результате конденсации образуются цепные структуры полигидроксидикарбоксилатов, центральные «хребты» макромолекул которых обрамлены гидрофобными (углеводородными) боковыми заместителями, потому они и растворяются в нефтепродуктах. Макромолекулы полигидроксидикарбоксилата в растворе сворачиваются в рыхлые клубки, содержащие включенный углеводородный растворитель, и тем самым препятствуют образованию в потоке энергоемких турбулентных вихрей.

Гидродинамическое описание турбулентного течения и эффекта Томса

Ламинарное течение низкомолекулярных жидкостей в цилиндрическом канале переходит в турбулентный режим при числах Рейнольдса, которые превышают критическое значение ($Re_{\text{кр}} \geq 2300$). Изменение режима течения ньютоновской жидкости сопровождается увеличением коэффициента гидродинамического сопротивления (λ). Турбулизация потока приводит к росту энергетических затрат на перекачку жидкости. Независимо от режима течения функциональная связь между объёмным расходом (Q) и заданным перепадом давления (ΔP) описывается уравнением Дарси–Вейсбаха

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{L}{4\pi^2 \cdot R_w^5} \cdot \rho \cdot Q^2, \quad (1)$$

где $\Delta P = P_1 - P_2$ – потери давления на трение в трубе длины L и радиуса R_w ; ρ – плотность жидкости; η и $\nu = \eta/\rho$ – динамическая и кинематическая вязкости соответственно.

Количественно величину эффекта Томса (DR , %), которая соответствует величине энергосбережения, принято оценивать по относительному изменению коэффициента гидродинамического сопротивления, выраженному в процентах:

$$DR, \% = \frac{\lambda_s - \lambda_p}{\lambda_s} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где λ_s – коэффициент гидродинамического сопротивления чистого растворителя; λ_p – коэффициент гидродинамического сопротивления раствора с добавкой.

Коэффициенты λ_s и λ_p можно рассчитать после проведения экспериментальных исследований по преобразованной формуле Дарси–Вейсбаха

$$\lambda = \frac{4\pi^2 R_w^5 \Delta P}{L \rho Q^2}.$$

В соответствии с уравнением (1) уменьшение величины коэффициента гидродинамического сопротивления λ_p при условии $\Delta P = \text{const}$ должно сопровождаться увеличением объёмного расхода раствора с присадкой Q_p по сравнению с расходом чистой жидкости (растворителя) без присадки Q_s на величину $\Delta Q = Q_p - Q_s$. Используя эти экспериментально определяемые величины (Q_s и Q_p), эффект Томса можно рассчитывать (при $\Delta P = \text{const}$) не только по формуле (2), но также и по выражению (3):

$$DR, \% = \left[1 - \frac{Q_s^2}{(Q_s + \Delta Q)^2} \right] \cdot 100 \%. \quad (3)$$

Экспериментальная часть и анализ результатов

Экспериментальное исследование текучести различных жидкостей (растворителей, полимерных растворов и коллоидных систем) проводили на лабораторном турбулентном реометре (радиус трубки $R_H=1,1 \cdot 10^{-3}$ м, длина трубки $L=0,8$ м). Турбореометр, детально описанный в работе [5], конструктивно подобен капиллярному вискозиметру и позволяет проводить измерения в ламинарном и турбулентном режимах течения. При пропускании жидкости через цилиндрический канал турбореометра задавали фиксированный перепад давления ΔP и измеряли объёмный расход Q . Значения вязкости, плотности и температуры растворов и растворителей были известны до начала экспериментов. Были исследованы растворы полибутадиена (ПБ) в бензине, который имеет повторяющееся звено полимерной цепи $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n$, и растворы координационных полимеров, полученных из нефтерастворимых ПАВ. В качестве ПАВ использовали соли алюминия высших карбоновых кислот

(общей формулы $\text{Al}(\text{RCOO})_2(\text{OH})$, где углеводородный фрагмент $\text{R}=(\text{CH}_2)_{10-20}$. Эти ПАВ называют также «алюминиевыми мылами» (Ал-мыло). Результаты гидродинамических экспериментов (рис. 4) представлены в виде зависимости $\lambda = f(\text{Re})$.

Анализ полученной зависимости $\lambda = f(\text{Re})$ показывает, что в области ламинарного течения ($\text{Re} < 2300$) значения коэффициентов гидродинамического сопротивления λ бензина и растворов полимеров ложатся на кривую Пуазейля (рис. 4, кривая 1). В области чисел Рейнольдса от $\text{Re}=2300 \dots 3000$ происходит переход потока в турбулентный режим. Это сопровождается заметным ростом гидродинамического сопротивления бензина и переходом значений величин коэффициентов λ с кривой Пуазейля (рис. 4, кривая 1) на эмпирическую кривую Блазиуса (рис. 4, кривая 2), характерную для течения всех ньютоновских жидкостей при $\text{Re} > 3000$.

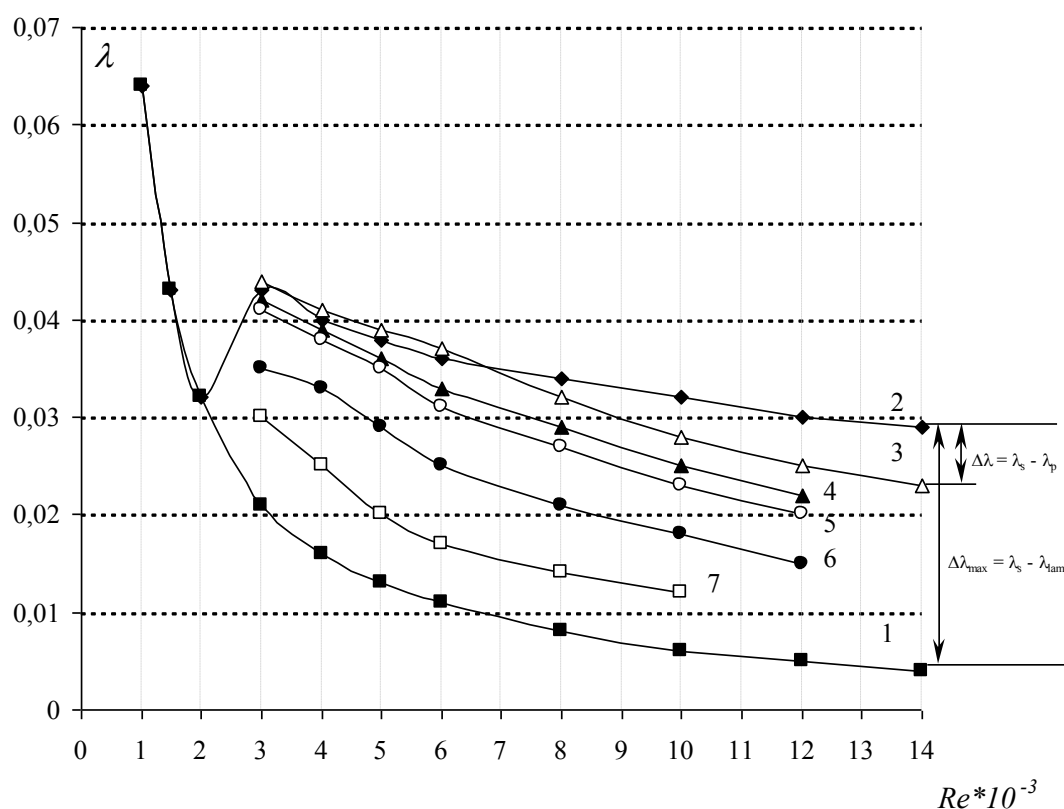


Рис. 4. Зависимость коэффициента гидродинамического сопротивления от числа Рейнольдса для различных систем: 1 – теоретическая кривая Пуазейля для ламинарного течения. $\lambda_{\text{лам}}=64/\text{Re}(\text{Re} \leq 2300)$; 2 – эмпирическая кривая Блазиуса для турбулентного течения $\lambda_{\text{тур}}=0,3164/\text{Re}^{0,25}$; 3 – раствор полибутадиена в бензине ($C=10 \text{ г/м}^3$; $M_r=2,1 \cdot 10^6$); 4 – раствор ПАВ (Ал-мыло) в бензине ($C=1000 \text{ г/м}^3$; 5 – раствор полибутадиена в бензине ($C=20 \text{ г/м}^3$; $M_r=2,1 \cdot 10^6$); 6 – раствор ПАВ (Ал-мыло) в бензине ($C=2000 \text{ г/м}^3$); 7 – раствор полибутадиена в бензине ($C=50 \text{ г/м}^3$; $M_r=2,1 \cdot 10^6$)

Fig. 4. Dependence of hydrodynamic resistance coefficient on Reynolds number for different systems: 1 – Poiseuille theoretical curve for the laminar flow. $\lambda_{\text{LAM}}=64/\text{Re}(\text{Re} \cdot 10^{-3} \leq 2300)$; 2 – Blasius empirical curve for turbulent flow $\lambda_{\text{TUR}} = 0.3164/\text{Re}^{0.25}$; 3 – polybutadien solution in gasoline ($C=10 \text{ g/m}^3$; $M_r=2,1 \cdot 10^6$); 4 – SAS solution (Al-soap) in gasoline ($C=1000 \text{ g/m}^3$); 5 – polybutadien solution in gasoline ($C=20 \text{ g/m}^3$; $M_r=2,1 \cdot 10^6$); 6 – SAS solution (Al-soap) in gasoline ($C=2000 \text{ g/m}^3$); 7 – polybutadien solution in gasoline ($C=50 \text{ g/m}^3$; $M_r=2,1 \cdot 10^6$)

Из рис. 4 следует, что при течении неньютоновских жидкостей (растворов полибутадиена или координационного полимера) в турбулентном режиме происходит уменьшение коэффициента гидродинамического сопротивления λ , т. е. наблюдается эффект Томса, и кривые зависимости $\lambda = f(Re)$ располагаются в области между кривой Блазиуса и гипотетическим продолжением кривой Пуазейля в турбулентную область. Следовательно, снижение коэффициента гидродинамического сопротивления λ в присутствии полимеров характерно только для турбулентного режима. Таким образом, действие антитурбулентных добавок сводится к частичной ламинаризации течения. Из рис. 4 также следует, что для уменьшения коэффициентов λ на одинаковую величину требуется почти на два порядка меньшая концентрация карбоцепного полимера (полибутадиена), чем координационного полимера (Al-мыло).

Для сравнительной оценки эффективности различных антитурбулентных добавок можно использовать графическую зависимость величины эффекта от концентрации добавок $DR = f(C)$. Как видно из рис. 5, при увеличении концентрации добавок любой физико-химической природы величина эффекта быстро растет и достигает максимального значения (DR_{MAX}) при некоторой «оптимальной» концентрации ($C_{опт.}$), характерной для каждого образца. При дальнейшем увеличении концентрации добавки эффект уменьшается. Из рис. 5 следует, что для достижения максимальной величины эффекта DR требуется в 10 раз меньше полибутадиена ($C_{опт1}=200 \text{ г/м}^3$), чем нефтерастворимого ПАВ на основе органической соли алюминия ($C_{опт2}=2000 \text{ г/м}^3$). Чем меньше значения «оптимальной» концентрации, тем большую эффективность проявляют антитурбулентные добавки. По этой причине антитурбулентные добавки на основе карбоцепных полимеров (поли- α -олефины, полиизобутилен, полиизопрен, полибутадиен), в отличие от ПАВ, нашли широкое практическое применение в трубопроводном транспорте нефти.

Интерес представляет устойчивость противотурбулентных присадок различной физико-химической природы к деградации. Как видно из рис. 6, построенного после многократного пропускания (N) растворов полибутадиена в бензине (кривая 1) и полигидроксидикарбоксилата алюминия (кривая 2) через цилиндрический канал лабораторного турбореометра при напряжении сдвига $\tau_w=60 \text{ Па}$ интенсивность потери эффективности координационного полимера заметно выше. Это объясняется тем, что такая сдвиговая нагрузка достаточна для разрушения координационной связи в цепи между молекулами ПАВ (полигидроксидикарбоксилат Al), сопровождающегося её деструкцией на более мелкие фрагменты и уменьшением противотурбулентной эффективности. Меньшая скорость потери

противотурбулентной эффективности полибутадиена DR (кривая 1) после каждого очередного прохода полимерного раствора через турбореометр по сравнению с полигидроксидикарбоксилатом объясняется не деструкцией цепи полибутадиена на более мелкие фрагменты, а процессом дорастворения введенного в бензин концентрата и распадом имеющихся надмолекулярных ассоциатов на более мелкие клубки индивидуальных макромолекул (рис. 2).

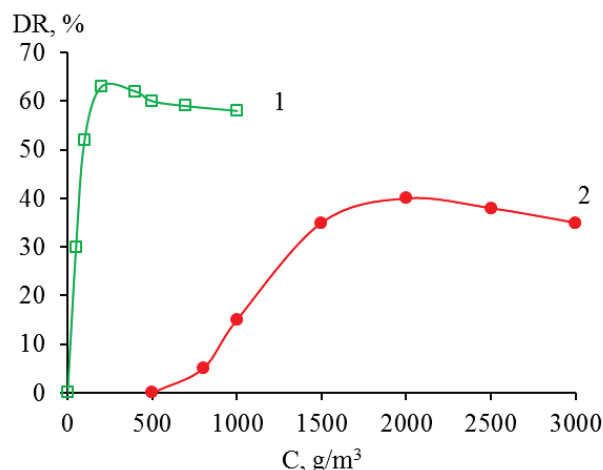


Рис. 5. Зависимость величины эффекта Томса растворов полибутадиена (1) и ПАВ (2) в бензине от концентрации антитурбулентных добавок
 Fig. 5. Dependence of the magnitude of the Toms effect for solutions of polybutadiene (1) and surfactant (2) in gasoline on the concentration of anti-turbulent additives

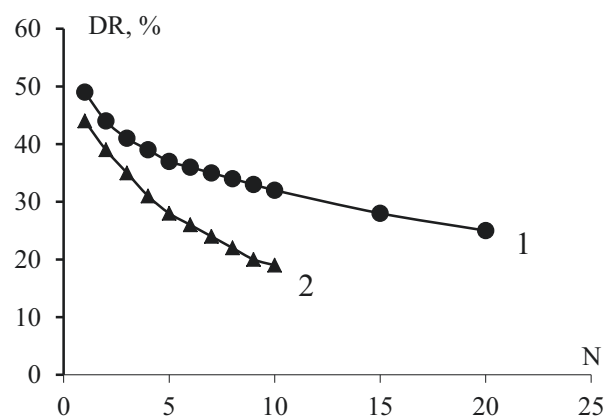


Рис. 6. Зависимость величины эффекта Томса от числа проходов (N) через канал турбореометра растворов противотурбулентных присадок в бензине: 1 – полибутадиен ($C=10 \text{ г/м}^3$); 2 – координационный полимер (Al-мыло)
 Fig. 6. Dependence of the Toms effect magnitude on the number of passages (N) of solutions of anti-turbulent additives in gasoline through the channel of turbulent rheometer: 1 – polybutadiene ($C=10 \text{ g/m}^3$); 2 – coordination polymer (Al-soap)

Известно [5, 22], что при развитом турбулентном течении ($Re > 3000$) приращение объёмного расхода при введении полимерной добавки зависит от гидродинамических параметров потока и от физико-химических характеристик раствора и описывается уравнением

$$\Delta Q = \pi R_w^2 \cdot \psi \cdot \tau_w \cdot \sqrt{\frac{V_k}{\rho \cdot kT}}, \quad (4)$$

где $\psi = \frac{[\eta] \cdot C}{1 + [\eta] \cdot C}$ – объёмная доля полимерных клубков в растворе, зависящая от концентрации полимера (C , кг/м³) и характеристической вязкости раствора ($[\eta]$, м³/кг); $\tau_w = \frac{\Delta P}{2L} \cdot R_w$, Па – напряжение сдвига на стенке трубы, имеющей радиус (R_w) и длину (L), между концами которой задан перепад давления (ΔP , Па); V_k , м³ – объём макромолекулярного клубка с иммобилизованным растворителем; ρ , кг/м³ – плотность растворителя или раствора полимера; T , K – температура; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$, Дж/К – постоянная Больцмана.

Выражения (4) и (3) свидетельствуют о том, что приращение объёмного расхода полимерного раствора (ΔQ , м³/с) и величина эффекта (DR , %) тем больше, чем больше объёмы макромолекулярных клубков (V_k), структурирующих жидкую среду и препятствующие образованию турбулентных вихрей, а также чем ниже температура. Из выражений (4) и (3) также следует, что уменьшение объёмов клубков, происходящее вследствие распада ассоциатов, состоящих из нескольких переплетённых макромолекул, будет сопровождаться совместным уменьшением ΔQ и DR , что и наблюдается у разбавленных растворов (рис. 6, кривая 1), у которых имеются области свободного (неиммобилизованного) растворителя. В эти области могут переходить

освободившиеся клубки индивидуальных макромолекул с размерами меньшими, чем у исходных ассоциатов ($V_k < V_{Acc.}$). Поэтому при многократном пропускании разбавленных растворов ($C < C_{опт.}$) через турбореометр происходит распад ассоциатов на более мелкие клубки и наблюдается сопутствующее уменьшение ΔQ и DR .

Заключение

Карбоцепные полимеры очень большой молекулярной массы ($M > 1 \cdot 10^6$) в настоящее время нашли широкое практическое применение при транспорте нефти и нефтепродуктов по магистральным трубопроводам. Экономический интерес к ним обусловлен тем, что их дозирование в турбулентный поток углеводородной жидкости в исчезающе малых количествах ($\sim 10\text{--}50$ г/м³) сопровождается заметным снижением энергетических затрат (20–40 %) на перекачку единицы объёма жидкой среды. Для предотвращения деструкции полимерных цепей и безвозвратной потери ими противотурбулентной эффективности полимеры следует вводить в поток только после насосов нефтеперекачивающих станций, в которых реализуются очень большие напряжения сдвига.

ПАВ в консистенции мицеллярных растворов становятся агентами снижения гидродинамического сопротивления лишь при достаточно больших значениях их концентрации, т. е. после достижения ими ККМ и появления в системе мицелл, способных удерживать в сфере своего влияния мелкие молекулы дисперсионной среды растворителя и тем самым предотвращать энергоёмкое турбулентное вихреобразование в потоке. Достоинством систем ПАВ является их способность через непродолжительное время после прохождения насосов обратимо восстанавливать свою мицеллярную структуру и противотурбулентную эффективность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toms B.A. Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers // Proceeding of the 1 International Congress on Rheology. – Amsterdam: North Holland Publishing Co, 1949. – Vol. 2. – P. 135–141.
2. Mysels K.J. Early experiences with viscous drag reduction // AIChE Chemical Engineering Progress Symposium Series III. – 1971. – Vol. 67. – P. 45–49.
3. Хойт Д.У. Влияние добавок на сопротивление трения в жидкости // Теоретические основы инженерных расчетов. – 1972. – № 2. – С. 1–31.
4. Гареев М.М., Несын Г.В., Манжай В.Н. Результаты ввода в поток нефти присадки для снижения гидравлического сопротивления // Нефтяное хозяйство. – 1992. – № 10. – С. 30–31.
5. Противотурбулентные присадки для снижения гидравлического сопротивления трубопроводов / М.М. Гареев, Ю.В. Лисин, В.Н. Манжай, А.М. Шаммазов. – СПб.: Недра, 2013. – 228 с.
6. Снижение гидродинамического сопротивления углеводородных жидкостей: теоретические и практические аспекты / Г.В. Несын, В.П. Шибяев, Р.З. Сунагатуллин, А.Я. Малкин // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2018. – Т. 8. – № 3. – С. 309–325.
7. Drag reduction in transportation of hydrocarbon liquids: from fundamentals to engineering applications / G.V. Nesyn, V.P. Shibaev, R.Z. Sunagatullin, A.Y. Malkin // Journal of petroleum science and engineering. – 2018. – Vol. 161. – P. 715–725.
8. Ревель-Муроз П.А., Фридлянд Я.М., Кутуков С.Е. Оценка эффективности технологии перекачки нефти с применением противотурбулентных присадок // Нефтяное хозяйство. – 2020. – № 1. – С. 90–95.

9. Применение полимерных агентов снижения сопротивления в трубопроводном транспорте нефти / Г.В. Несын, В.В. Жолобов, Ф.С. Зверев, А.И. Гольянов, С.Е. Кутуков, А.Ю. Ляпин. – М.: Техносфера, 2022. – 312 с.
10. Лисин Ю.В., Семин С.Л., Зверев Ф.С. Оценка эффективности противотурбулентных присадок по результатам опытно-промышленных испытаний на магистральных нефтепроводах // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2013. – № 3. – С. 6–11.
11. Шагиев Р.Г., Гумеров А.Г., Худякова Л.П. Проблема деградации противотурбулентных присадок в трубопроводах углеводородного сырья // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2017. – Т. 7. – № 3. – С. 41–47.
12. Гареев М.М., Валиев М.И., Карпов Ф.А. Математическая модель распределения давления в магистральном трубопроводе при перекачке с применением противотурбулентных присадок с учетом их деградации // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2021. – № 4. – С. 396–406.
13. Dodge D.V., Metzner A.B. Turbulent flow of non-Newtonian systems // *AIChE Journal*. – 1959. – № 5. – P. 189–204.
14. Factors impacting on DRA efficiency in diesel fuel / M.I. Valiev, I.I. Khasbiullin, F.S. Zverev, G.V. Nesyn // *Science & Technologies: Oil and Oil Products Pipeline Transportation*. – 2018. – Vol. 8. – № 2. – P. 224–231.
15. Карпов Ф.А., Гареев М.М. Условие деструкции противотурбулентных присадок // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2018. – № 1. – С. 24–29.
16. Карпов Ф.А., Гареев М.М. Изменение эффективности применения противотурбулентных присадок в зависимости от технологического режима магистрального трубопровода // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2022. – № 1–2. – С. 16–23.
17. Zakin J.L. Drag reduction by surfactant giant micelles // *Giant micelles: properties and applications*. – London: CRC Press, 2007. – P. 473–492.
18. Sabatini E. Bis-urea-based supramolecular polymer: the first self-assembled drag reducer for hydrocarbon solvents // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26. – № 3. – P. 1482–1486.
19. Несын Г.В., Валиев М.И., Гареев М.М. Устойчивые к деструкции агенты снижения гидродинамического сопротивления углеводородных жидкостей // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2019. – Т. 9. – № 6. – С. 652–659.
20. Несын Г.В. Присадка комплексного действия для сырой нефти // Нефтяное хозяйство. – 2020. – № 6. – С. 94–97.
21. Белоусов Ю.П. Противотурбулентные присадки для углеводородных жидкостей. – Новосибирск: Наука, 1986. – 144 с.
22. Physico-chemical concept of drag reduction nature in dilute polymer solutions (the Toms effect) / V.N. Manzhay, Yu.R. Nasibulina, A.S. Kuchevskaya, A.G. Filimoshkin // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2014. – № 80. – P. 38–42.

Информация об авторах

Владимир Николаевич Манжай, доктор химических наук, профессор кафедры геологии и разработки нефтяных месторождений Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; ведущий научный сотрудник Института химии нефти СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. mang@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию: 06.09.2023

Поступила после рецензирования: 18.10.2023

Принята к публикации: 31.05.2024

REFERENCES

1. Toms B.A. Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers. *Proceeding of the 1 International Congress on Rheology*. Amsterdam, North Holland Publishing Co, 1949. Vol. 2, pp. 135–141.
2. Mysels K.J. Early experiences with viscous drag reduction. *AIChE Chemical Engineering Progress Symposium Series III*, 1971, vol. 67, pp. 45–49.
3. Hoyt J.W. The effect of additives on fluid friction. *Theoretical foundations of engineering calculations*, 1972, no. 2, pp. 1–31.
4. Gareev M.M., Nesyn G.V., Manzhay V.N. The results of adding an additive to reduce hydraulic resistance into the oil flow. *Oil industry*, 1992, no. 10, pp. 30–31. (In Russ.)
5. Gareev M.M., Lisin Yu.V., Manzhay V.N., Shammazov A.M. *Anti-turbulent additives to reduce the hydraulic resistance of pipelines*. St. Petersburg, Nedra Publ., 2013. 228 p. (In Russ.)
6. Nesyn G.V., Shibaev V.P., Sunagatullin R.Z., Malkin A.Ya. Reducing the hydrodynamic resistance of hydrocarbon liquids: theoretical and practical aspects. *Science and technology of pipeline transportation of oil and oil products*, 2018, vol. 8, no. 3, pp. 309–325. (In Russ.)
7. Nesyn G.V., Shibaev V.P., Sunagatullin R.Z., Malkin A.Y. Drag reduction in transportation of hydrocarbon liquids: from fundamentals to engineering applications. *Journal of petroleum science and engineering*, 2018, vol. 161, pp. 715–725.
8. Revel-Muroz P.A., Fridlyand Ya.M., Kutukov S.E. Assessment of the efficiency of oil pumping using anti-turbulent additives. *Oil industry*, 2020, no. 1, pp. 90–95. (In Russ.)
9. Nesyn G.V., Zhlobov V.V., Zverev F.S., Golyanov A.I., Kutukov C.E., Lapin A.Yu. *Application of polymeric resistance reduction agents in oil pipeline transport*. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2022. 312 p. (In Russ.)

10. Lisin Yu.V., Semin S.L., Zverev F.S. Evaluation of the effectiveness of anti-turbulent additives based on the results of pilot tests on main oil pipelines. *Science and Technology of Pipeline Transportation of Oil and Oil Products*, 2013, no. 3, pp. 6–11. (In Russ.)
11. Shagiev R.G., Gumerov A.G., Khudyakova L.P. The problem of degradation of anti-turbulent additives in pipelines of hydrocarbon raw materials. *Science and Technology of Pipeline Transportation of Oil and Oil Products*, 2017, vol. 7, no. 3, pp. 41–47. (In Russ.)
12. Gareev M.M., Valiev M.I., Karpov F.A. Mathematical model of pressure distribution in the main pipeline during pumping with the use of anti-turbulent additives, taking into account their degradation. *Science and Technology of Pipeline Transportation of Oil and Oil Products*, 2021, no. 4, pp. 396–406. (In Russ.)
13. Dodge D.V., Metzner A.B. Turbulent flow of non-Newtonian systems. *AIChE Journal*, 1959, no. 5, pp. 189–204.
14. Valiev M.I., Khasbiullin I.I., Zverev F.S., Nesyn G.V. Factors impacting on DRA efficiency in diesel fuel. *Science & Technologies: Oil and Oil Products Pipeline Transportation*, 2018, vol. 8, no. 2, pp. 224–231.
15. Karpov F.A., Gareev M.M. Destruction condition of anti-turbulent additives. *Transport and storage of oil products and hydrocarbon raw materials*, 2018, no. 1, pp. 24–29. (In Russ.)
16. Karpov F.A., Gareev M.M. Change in the effectiveness of the use of anti-turbulent additives depending on the technological regime of the main pipeline. *Transport and storage of oil products and hydrocarbon raw materials*, 2022, no. 1–2, pp. 16–23. (In Russ.)
17. Zakin J.L. Drag reduction by surfactant giant micelles. *Giant micelles: properties and applications*. London, CRC Press, 2007. pp. 473–492.
18. Sabatini E. Bis-urea-based supramolecular polymer: The first self-assembled drag reducer for hydrocarbon solvents. *Langmuir*, 2010, vol. 26, no. 3, pp. 1482–1486.
19. Nesyn G.V., Valiev M.I., Gareev M.M. Destruction-resistant agents for reducing the hydrodynamic resistance of hydrocarbon liquids. *Science and Technology of Pipeline Transportation of Oil and Oil Products*, 2019, vol. 9, no. 6, pp. 652–659. (In Russ.)
20. Nesyn G.V. Additive of complex action for crude oil. *Oil industry*, 2020, no. 6, pp. 94–97. (In Russ.)
21. Belousov Yu.P. *Anti-turbulence additives for hydrocarbon fluids*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1986. 144 p. (In Russ.)
22. Manzhay V.N., Nasibulina Yu.R., Kuchevskaya A.S., Filimoshkin A.G. Physico-chemical concept of drag reduction nature in dilute polymer solutions (the Toms effect). *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2014, no. 80, pp. 38–42.

Information about the authors

Vladimir N. Manzhay, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, 4, Akademicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. mang@ipc.tsc.ru

Received: 06.09.2023

Revised: 18.10.2023

Accepted: 31.05.2024

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 29.07.2024. Дата выхода журнала: 31.07.2024.
Формат 60х84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 26,87. Уч.-изд. л. 24,30.
Заказ 224-24. Тираж 500 экз. Цена свободная.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Адрес учредителя, редакции, издателя, типографии:
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, каб. 139.

