Материалы

Международной научно-практической конференции

«Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана», посвященной
10-летию Казахстанской национальной академии естественных наук
и
25-летию Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан

Материалы

Международной научно-практической конференции «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана», посвященной 10-летию Казахстанской национальной академии естественных наук и 25-летию Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан

4-5 апреля 2019 г.

Алматы, 2019

УДК 338 (574)
ББК 65.9 (5Каз)
И 66

Рекомендовано к изданию Ученым советом
РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан»

Ответственные редакторы:

академик, д.т.н. А.А. Жарменов
академик, д.т.н. А.Ж. Терликбаева
профессор, д.т.н. С.В. Ефремова

И 66 **Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана: Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 10-летию Казахстанской национальной академии естественных наук и 25-летию Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан**. – Алматы, 2019.

ISBN 978-601-332-285-8

Сборник содержит Материалы Международной научно-практической конференции «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана», посвященной 10-летию Казахстанской национальной академии естественных наук и 25-летию Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан. Представлены результаты современных исследований в области естественных наук, комплексной переработки минерального сырья, инновационные разработки в обрабатывающем секторе в разрезе реализации Послания Президента Республики Казахстан Н.Назарбаева народу Казахстана «РОСТ БЛАГОСОСТОЯНИЯ КАЗАХСТАНЦЕВ: ПОВЫШЕНИЕ ДОХОДОВ И КАЧЕСТВА ЖИЗНИ».

УДК 338 (574)
ББК 65.9 (5Каз)

ISBN 978-601-332-285-8
© РГП «НЦ КПМС РК», 2019

СОДЕРЖАНИЕ

Приветственные слова **12**

Абыкаев Н.А., Президент Казахстанской национальной академии естественных наук 12

Жарменов А.А., Генеральный директор РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» 13

Ужкенов Б.С., Президент Академии минеральных ресурсов РК, ОО «Союз геологов «КазГЕО» 15

Цеховой А.Ф., Генеральный директор Международной академии информатизации 16

Пленарная секция **17**

Технологии индустрии 4.0. Опыт и компетенции Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
Кортов С.В., Сапогов М.В. 18

Электронный механизм восстановительных процессов при производстве чугуна и ферросплавов
Рощин В.Е., Гамов П.А., Рощин А.В., Салихов С.П. 24

Секция 1. Современные технологии в горном деле и обогащении **30**

Determination of the parameters of the method for preventing sudden outbursts of coal and gas by drilling degassing wells during mining and opening of coal seams
Demin V.F., Isabek T.K., Shontayev A.D. 31

A Conceptual Model for Big Data-driven Asset Integrity Management for Underground Coal Mines based on Internet of Things
Ming Yang, Zinetullina A. 36

Оптимизация работы горно-транспортных комплексов
циклично-поточного действия с применением методов моделирования
Адилханова Ж.А., Бояндинова А.А. 43

Система разработки подэтажного обрушения с послойным торцовым выпуском руды под породным (рудным) навалом
Ананин А.И., Мусурманкулов С.А., Куйдина А.С. 48

Геомеханическое обоснование способов поддержания выработок на глубоких горизонтах Тишинского рудника
Ананин А.И., Тарасов А.Ю. 54

Технология утилизации лежалых цианосодержащих хвостов Секисовского хвостохранилища в выработанное пространсво шахты
Ананина Е.А. Сергеев В.Е. 60

Эффективность использования высокозольных углей казахстана в различных отраслях экономики
Ахметжанов Б.,Тажибекова К.Б., Тен Ю.В. 64

Геомеханическая оценка состояния горного массива с учетом влияния открытых и подземных горных работ в условиях рудных месторождений
Баизбаев М.Б., Мухажанова Т.Ж., Нургалиев А.М. 67

Магнетитті кенді күкіртсіздендіру үрдісін зерттеу
Байдильдинов А.Т., Базар Е.Н., Атахан М.М., Мұхтар А.А., Мақашев А.С., Касымова Б.К. 70

Технические решения для реализации системы высокоточного спутникового позиционирования на карьерах
Балтиева А.А., Раскалиев А.С., Шамганова Л.С., Съедина С.А. 76

Повышение эффективности разработки месторождений полезных ископаемых путём совершенствования методологии их оценки
Беляков Н.Н. 80

Развитие комбинированной системы разработки как ключевой фактор устойчивого развития добычи хромитов на больших глубинах шахт ДонГОКа
Бекбергенов Д.К., Джангулова Г.К., Бектур Б.К., Сейдахметова Ж.И., Дуйсенбаев Ж. 84

Инновационная технология извлечения меди из охранных целиков
Битимбаев М.Ж., Орынгожа Е.Е., Орынгожин Е.С. 89

Перспектива использования гидроимпульсного дробления негабаритов на выпуске из очистных блоков и бункеров
Гуменников Е.С., Буктуков Н.С., Машатаева Г. 93

Исследование деформационных процессов в эксплуатационных выработках в зависимости от горно-технологических параметров разработки
Демин В.Ф., Исабек Т.К., Абеков У.Е., Кайназарова А.С. 97

Проявления горного давления при использовании анкерного крепления выработок на шахтах Карагандинского угольного бассейна
Демин В.Ф., Исабек Т.К., Ивадилинова Д.Т., Барсуков С.В. 104

Состояние и перспективы развития Карагандинского угольного бассейна
Дрижд Н.А., Замалиев Н.М., Захаров А.М. 111

Применение газа из угля альтернативное решение в повышении энергоэффективности и экологичности предприятий
Ермагамбет Б.Т., Бектурганов Н.С., Зейнуллин А.А., Касенова Ж.М., Нургалиев Н.У. 116

Қарашіріндiлі көмірден түрлі мақсатты препараттар алу жолдары
Жалғасұлы Н., Исмаилова А. А. 121

Использование гуминового препарата из некондиционного угля для биологической рекультивации горнопромышленных отходов
Жалгасулы Н., Когут А.В., Исмаилова А.А. 127

Внедрение системы диспетчеризации горнотранспортного комплекса на карьере с использованием стандартов проектного управления
Жанасов Е.М. 135

Анализ ведения горных работ на выбросоопасных угольных пластах в зонах геологических нарушений
Исабек Т.К., Хуанган Н., Айтпаева А.Р. 140

Разработка математической модели расчета резерва карьерных автосамосвалов для обеспечения коэффициента использования парка машин и выполнения плановых работ
Кадыров А.С., Жаркенов Н.Б. 145

Плазмохимический метод переработки углеводородных отходов в синтез-газ
Касенов Р.З., Нагуман П.Н., Зейноллин Р.Р., Алиева М.Р., Нуржанова К.О. 150

Оптимизация схем обогащения медных руд на основе использования нетрадиционных реагентов
Каткеева Г.Л., Оскембеков И.М., Гизатуллина Д.Р., Буркитсетеркызы Г., Туребекова К.С., Жунусов Е.М., Жунусов А.М. 155

Оптимизация границ и мощности проектируемых новых и действующих карьеров в условиях ограниченной сырьевой базы ГОКа
Квитка В.В., Левин Е.Л., Сердюков А.Л. 160

Сотрудничество Института горного дела УрО РАН с горно-металлургическим сектором Республики Казахстан
Корнилков С.В., Яковлев В.Л., Панжин А.А., Глебов А.В., Сашурин А.Д., Усанов С.В., Мельник В.В. 166

Государственное и корпоративное управление процессами недропользования в интересах общества
Лисенков А.А. 171

Проблема нормирования запасов полезных ископаемых по степени подготовленности к разработке: состояние и пути решения
Лисенков А.А. 177

Основы функционирования автоматизированной системы позиционирования персонала и подвижной техники на горнодобывающем предприятии
Махонин В.Е., Чулков Д.О., Шабельников Е.А. 184

Влияние электрогидроимпульсного разряда на доизвлечение металлов из отходов обогатительных фабрик
Мустафин Е.С., Омаров Х.Б., Борсынбаев А.С., Пудов А.М., Кайкенов Д.А., Садырбеков Д.Т., Айнабаев А.А., Пудов И.М., Муратбекова А.А. 189

Исследование процесса сернокислотной обработки окисленных медных руд
Нагуман П.Н., Шерембаева Р.Т., Омарова Н.К., Рахимбекова А.Б. 193

Изучение влияния подземных горных разработок на ожидаемые сдвижения и деформации земной поверхности
Низаметдинов Ф.К., Бесимбаева О.Г., Хмырова Е.Н., Олейникова Е.А. 197

Состояние маркшейдерского дела и геомеханики на горнодобывающих предприятиях
Низаметдинов Ф.К., Низаметдинов Н.Ф., Низаметдинов Р.Ф. 200

Автоматизированная система расчета схем электроснабжения добычных участков угольных шахт
Паршина Г.И., Фешин Б.Н. 205

Оценка работоспособности методов расчета технологического баланса и получения технологических обогатительных характеристик руд в условиях работы Акжалской обогатительной фабрики СП ТОО «NOVA-ЦИНК»
Петрович С.И., Файзулин М.А., Стукалова Н.Г. 210

Производство малоклинкерных тонкомолотых цементов на основе отходов горно-металлургических предприятий
Сарсенбаев Б.К., Айменов Ж.Т., Сарсенбаев Н.Б., Айменов А.Ж., Сауганова Г.Р. 216

Проблемы геомеханического обеспечения устойчивости глубоких карьеров
Съедина С.А., Бердинова Н.О., Шамганова Л.С. 222

Импортозамещающие технологии на основе отечественного сырья в горной промышленности Казахстана
Тамбиев П.Г. 229

Көмірді бөлшектеудің электрогидроимпульстік әдісі
Тлеубергенова А.Ж., Бахтияр К.Х. 235

Разработка инновационной технологии эксплуатации гидрогенных месторождений урана
Цой С. 240

Инновационная технология добычи и переработки природного и техногенного сырья без применения хвостохранилища
Цой С., Тамбиев П.Г., Ниязова Ш.В. 245

Управление подземными угледобывающими комплексами как большими иерархическими системами
Фешин Б.Н., Брейдо И.В. 251

Методика расчета параметров буровзрывных работ
Шонтаев Д.С. , Шонтаев А.Д., Малыбаев Н.С., Арапова Н.К., Қоңқыбаева А.Н. 256

Секция 2. Металлургия черных металлов и ферросплавов: от теории к коммерциализации **263**

Промышленный опыт производства железорудных окатышей ССГПО нового состава для выплавки высококачественной стали
Акбердин А.А., Ким А.С. 264

Зависимость структурно-чувствительных свойств комплексного неметаллического включения в стали от состава применяемых кремнистых лигатур содержащих хром, кальций и алюминий
Ахметов А.Б., Ильясов А.Э., Шаркаев С.Н., Кусаинова Г.Д. 270

Алюминотермическое производство безуглеродистых ферротитана и феррохрома из сырья РК
Байракова О.С., Пономарева Е.А., Бийсенбаев М.А. 276

О возможности получения ферросиликомарганца из марганецсодержащих брикетов жесткой экструзии
Байсанов А.С., Зеленский В.П., Махамбетов Е.Н., Тимирбаева Н.Р., Әріпбай А.С. 280

Применение диаграмм состояния для термодинамической оценки выплавки ферросплавов
Байсанов С.О., Толоконникова В.В., Нарикбаева Г.И., Корсукова И.Я., Әмірбек А.Т. 285

Способ изготовления и применения брикетированного сырья, на основе конденсированного микрокремнезема для производства технического кремния
Жукенов М.Д., Жукенов М.М. 290

Производство стали и ферросплавов с использованием борсодержащих материалов
Жучков В.И., Бабенко А.А., Заякин О.В., Сычев А.В., Салина В.А. 295

Г13 болатты нанобөлшектермен беріктендіру
Исағұлов А.З., Ибатов М.К., Достаева А.М. 300

Получение комплексного сплава алюминий-хром-кремний (АХС) с применением высокозольных углей
Исагулов А.З., Орлов А.С., Ким С.В., Мишо Ж., Толымбеков М.Ж., Богоявленская О.А. 306

Разработка и внедрение технологии производства хромитовых агломератов
Ким А.С., Есенжулов А.Б., Акбердин А.А., Калиакпаров А.Г. 311

Дифференциально-термический анализ шихтовых материалов для выплавки комплексных ферросплавов
Нурумгалиев А.Х., Байсанов А.С., Қуатбай Е.Қ., Жүнісқалиев Т.Т. 315

Опыт разработки и проведения промышленных испытаний огнеупорных материалов из казахстанского сырья
Сатбаев Б.Н., Кокетаев А.И., Аймбетова Э.А., Шалабаев Н.Т., Сатбаев А.Б. 320

Исследование рассыпания сплава ферросиликоалюминий
Чекимбаев А.Ф., Макаев Т.С., Бабенко А.А. 324

Көміртекті феррохромды балқытуда қолданылатын тотықсыздандырғыштарға талдау
Шабанов Е.Ж., Габдуллин С.Т., Нурумгалиев А.Х., Қуатбай Е.Қ. 328

Секция 3. Металлургия цветных, благородных и редких металлов: отечественный и международный опыт 334

Рациональный анализ в практической деятельности золотоизвлекательных фабрик
Арабаев Р.А., Мирошникова А.П., Арабаева Г.К. 335

Электрохимиялық жолмен күкірт қышқылы ерітіндісінде селеннің ультрадисперсті ұнтақтарын алу
Баешов А., Абдувалиева У.А., Баешова А.К., Жұбаныс М. 337

Жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризацияланған электродтарда мыс ұнтағының түзілуі
Баешов А., Кадирбаева А.С., Баешова А.К. 340

Новые фосфорсодержащие экстрагенты тяжелых металлов
Бишимбаева Г.К., Налибаева А.М., Сайдуллаева С.А., Копбаева М.П., Верхотурова С.И., Гусарова Н.К. 345

Влияние окислителей на извлечение урана из бедной руды
Валиев Х.Х., Булаев А.Г., Бугубаева А.У., Амандыкова А.Б. 349

Оптимизация сернокислотного метода переработки сподуменового сырья для получения карбоната лития аккумуляторного сорта
Жанабаева А.К., Налибаева А.М., Бишимбаева Г.К., Жумабаева Д.С., Абдикалыков Е.Н. 354

Вклад химико-аналитической лаборатории Филиала РГП «НЦ КМПС РК» «ВНИИцветмет» в обеспечение контроля технологий обогащения и металлургической переработки минерального и техногенного сырья
Жарликов М.С. 358

Экспертная оценка технологических схем производства цветных металлов на металлургических предприятиях Казахстана
Кажикенова С.Ш. 361

Изучение практики промышленной переработки золотосодержащих руд месторождении Казахстана с повышенным содержанием меди
Касымова Д.Б. 367

Исследование наложения ультразвука на гетерогенную среду на примере сорбции урана из продуктивных растворов
Кононов А.В. 371

Способ интенсификации процесса регенерации ионообменной смолы ультразвуком
Кононов А.В. 377

Инновационно-технологическое сопровождение добычи и переработки природного урана в Республике Казахстан
Косунов А.О., Копбаева М.П., Панова Е.Н. 382

Вероятностно-детерминированное отображение как естественнонаучная основа понимания, созидания и управления технологическими процессами
Малышев В.П., Макашева А.М., Бектурганов Н.С., Кажикенова С.Ш. 387

Отечественная база цветной промышленности: проблемы комплексной переработки полиметаллического сырья с высоким содержанием примесей
Набиева А.А., Куленова Н.А. 393

Сернокислотное выщелачивание окисленной никельсодержащей руды
Назаренко А.Ю., Назаренко И.С. Якушева Т.В. 397

Апробация способа переработки медного электролита с получением сульфата никеля
Омаров Х.Б., Абсат З.Б., Омаров Н.Х. 399

Разработка автоклавной технологии переработки некондиционных медных концентратов с применением процесса гидротермального осаждения меди
Оспанов Е.А., Шахалов А.А., Шнеерсон Я.М., Фоменко И.В. 404

Проблемы переработки пылей медеплавильного производства
Резниченко В.В., Пискунов В.М., Шумский В.А. 411

Технология комплексной переработки хвостов флотационного обогащения шлаков медеплавильных производств
Хомяков А.П., Табылганова А.Н., Жарменов А.А.,Туленкова Т.В. 417

Секция 4. Естественнонаучное обеспечение программы «Индустрия 4.0» 421

The obtaining carbon nanofibers from rubber by electrospinning method
Yermagambet B.T., Kazankapova M.K., Nauryzbaeva A.T. 422

Сверхкритическое водное окисление как альтернатива традиционным методам утилизации промышленных отходов
Аетов А.У., Мазанов С.В., Зарипов З.И., Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Хафизов М.И., Гумеров Ф.М. 426

Фенантрен гидрогенизациясы үрдісіне жаңа каталитикалық жүйелердің әсері
Айтбекова Д.Е., Түсіпхан А., Балпанова Н.Ж., Байкенов М.И. 431

Квантово-химическое исследование некаталитического окислительного дегидрирования олефинов, аренов и структур, имеющих признаки асфальтенов, применительно к технологии сверхкритической флюидной экстракции тяжелых нефтей и асфальтенов
Габитова А.Р., Гумеров Ф.М., Курдюков А.И., Кульжанов И.А. 436

Сравнение эффективности метил-трет-амилового эфира и этинилциклогексанола на повышение октанового число бензина УЗК
Гилажов Е.Г., Аронова А.А., Изгалиев С.А., Исмагулова А.М. 442

Консолидация неоднородных земляных масс
ДасибековА., Айменов Ж.Т., Арапов Б.Р., Мырзалиев Д.С., Кабылбеков К.А. 447

Проблемы проектирования и строительства высотных зданий
ДасибековА., АйменовЖ.Т., Арапов Б.Р., Мырзалиев Д.С., Кабылбеков К.А. 453

Технологии газификации обращённого процесса с тремя зонами горения
Ермагамбет Б.Т., Загрутдинов Р.Ш., Касенова Ж.М., Нургалиев Н.У., Сайранбек А. 459

Синтез каталитического волокнистого углерода методом CVD
Ермағамбет Б.Т., Казанкапова М.К., Наурызбаева А.Т., Женисова А.К. 464

Теплоемкость золы угля месторождения «Каражыра»
Ермағамбет Б.Т., Касенов Б.К., Нургалиев Н.У., Сыздыкова А.А. 468

Инновационное развитие технического образования должно стать стратегической задачей государства
Жунисбеков С.С. 471

Составление матрицы планирования эксперимента при изготовлении огнеупорных материалов для металлургической промышленности с оптимальной пористостью и повышенной термостойкостью
Ибатов М.К., Исагулов А.З., Аринова С.К., Квон Св.С. , Куликов В.Ю. 476

Компьютерное и математическое моделирование при подготовке специалистов и решении инженерных задач в области металлургии
Исагулов А.З., Ибатов М.К., Куликов В.Ю., Щербакова Е.П., Ковалёва Т.В. 482

Разработка программных комплексов для оптимизации процессов литья и термообработки
Исагулов А.З., Квон Св.С., Куликов В.Ю., Жаркевич О.М. 488

Изоникотин қышқылы гидразондары мен циклодекстриндер негізіндегі супракешендерді алу технологиясы
Исаева А.Ж., Сейлханов Т.М., Нүркенов О.А., Фазылов С.Д. 493

Применение сверхкритической флюидной экстракции для выделения комплексов никотина из растения *Nicotiana tabacum*
Ихсанов Е.С., Мусабекова А.А., Алимжанова М.Б., Наурызбаев М.К. 498

Изоникотин қышқылының тиосемикарбазидтері синтезі және молекулаішілік гетероциклизациясы
Карипова Г.Ж., Нуркенов О.А., Сейлханов Т.М. 503

Термодинамические свойства новых полифункциональных соединений на основе оксидов переходных (3d-, 4f-) металлов
Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Ермагамбет Б.Т., Куанышбеков Е.Е. 509

Проблемы загрязнения водных ресурсов Восточного Казахстана промышленными отходами
Квасов А.И., Сагынганова И.К. 514

Сызықтық асинхронды қозғалтқыштарды ағымды циклді көліктерде қолданылу мүмкінділігі
Куанышбаев А.Б., Молдабаев Б.Г. 519

Изучение каротиноидов плодов растения *Crataegus orientalis* методом флюидной CO_2 – экстракции
Литвиненко Ю.А., Кусаинова К.М., Ихсанов Е.С., Сейтимова Г.А., Бурашева Г.Ш. 522

Получение кремнеземистого продукта из отходов хризотил - асбестового производства
Мухаметжанова А.А., Шаяхметова Р.А., Осипов П.А., Степаненко А.С. 527

Возможности зеленой химии для развития индустриализации Казахстана
Наурызбаев М.К., Муканова М.С., Сычева Е.С. 532

Дегидратация осажденной молибденовой кислоты
Осипов П.А., Шаяхметова Р.А., Степаненко А.С., Мухаметжанова А.А. 536

Эвтектические системы в металлургических процессах, как основа энергосбережения и эффективного технологического обеспечения в получении специальных сплавов, высокочистых металлов или полупроводников
Протопопов М.А., Сулейменов Э.А., Айменов Д.Т., Протопопов А.В. 540

Мұнай қалдығын модификатор ретінде күкіртті цемент алуда қолдану
Сатаева С.С., Имангалиева А.У. 547

Основная проблема при разработке технологий, обеспечивающих охрану окружающей среды
Тельбаев С.А., Шарипов Р.Х., Сулейменов Э.Н. 551

Растительные средства для хранения и обработки овощных культур
Умбетова А.К., Литвиненко Ю.А., Сейтимова Г.А., Бурашева Г.Ш. 559

Естественнонаучное обеспечение интеллектуального робототехнического комплекса с удаленным доступом в рамках технологии «Индустрия 4.0»
Фешин Б.Н., Брейдо И.В. 565

Сверхкритические флюидные технологии в нефтепереработке и нефтехимии
Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М., Фарахов М.И. 570

Технология переработки отходов хризотил -асбестового производства
Хомяков А.П., Табылганова А.Н. Жарменов А.А. 575

Карбоксилирование фенола натрийэтилкарбонатом
в среде сверхкритического диоксида углерода
Шалмагамбетов К.М., Суербаев Х.А., Жаксылыкова Г.Ж., Кудайбергенов Н.Ж. 578

Об одном методе расчета вязкости расплава меди
Шалтаков С.Н. 582

Биодизель - экологически безопасное топливо
Шаповалов Ю.А., Гумеров Ф.М. 587

Использование нестационарных энергетических воздействий для разработки инновационных технических решений
Шарипов Р.Х., Тельбаев С.А., Утелбаев Б.Т., Сулейменов Э.Н. 593

Предварительная подготовка серпентинита месторождения Житикары и руд кор выветривания месторождения Кундыбай для получения магнезиальных проппантов
Шаяхметова Р.А., Малдыбаев Г.К., Саматов И.Б., Степаненко А.С., Мухаметжанова А.А. 598

Дорогие коллеги!

Поздравляю вас с 10-летием основания Республиканского общественного объединения «Казахстанская национальная академия естественных наук».

За прошедшие годы наша академия РК заслужила репутацию авторитетного научного центра страны, координирующего научную деятельность по решению задач, поставленных Главой государства по вопросам реализации государственных программ научного обеспечения базовых отраслей экономики практическими результатами естественных наук и адаптации их к требованиям рынка.

Особенно хочу подчеркнуть ваш вклад по выполнению прикладных научных исследований по приоритетным направлениям научно-технологического развития страны, совершенствованию механизмов коммерциализации научных исследований, стимулированию участия бизнеса в научных разработках.

Желаю вам дальнейших творческих успехов, успешного процветания и новых научных свершений

Президент
Казахстанской национальной
академии естественных наук,
доктор экономических наук ***Н.А. Абыкаев***

Уважаемые участники и гости Международной научно-практической конференции «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана»! Дорогие коллеги!

Сегодня мы отмечаем двойной юбилей: 10- и 25-летие со дня основания, соответственно, Казахстанской академии естественных наук и Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан.

Проводимую конференцию можно считать отчетной, поскольку она посвящена обсуждению достижений современных исследований в области естественных наук, комплексной переработки минерального сырья, инновационных разработок в обрабатывающем секторе, в том числе и по результатам деятельности РОО «КазНАЕН» и РГП «НЦКПМС РК», нацеленной на исполнение Послания Елбасы «Рост благосостояния казахстанцев: повышение доходов и качества жизни» и поручений Президента страны Касым-Жомарта Токаева.

В копилке каждого из юбиляров немало успехов, которые заслуживают внимания и уважения научного сообщества и производственников. Это и предложенные Казахстанской национальной академией естественных наук: Концепция «Стратегии устойчивой энергетики будущего Казахстана до 2050 года», принятая к реализации на государственном уровне; обоснование строительства канала «Евразия», соединяющего Каспий и Черное море с прогнозным грузопотоком при выполнении проекта «Шелкового пути через канал «Евразия» к 2050 году 120 млн т в год; введенный в действие Закон РК «О коммерциализации результатов научной и (или) научно-технической деятельности»; рекомендации по научному обеспечению Стратегии развития Казахстана до 2050 года. Это и десятки запущенных на разных континентах на основе разработок НЦКПМС РК промышленных объектов, в том числе осуществляющих выпуск десятой доли мирового объема первичного свинца и каждой третьей тонны казахстанского золота.

Синергизм обеих организаций являет собой хороший пример научного тандема, работающего на развитие интеграционных процессов между наукой и бизнесом с ростом результативности внедрения инновационных технологий, причем, как в рамках страны, так и на

международной арене. Подтверждением этому выступает успешное инициирование Казахстанской академией естественных наук совместной работы под названием «Разработка технологий мирового уровня по вовлечению в переработку низкокачественного (высокофосфористого бурожелезнякового) и техногенного сырья, обеспечивающих рост конкурентоспособности производства стали, и их коммерциализация» на соискание Государственной премии РК в области науки и техники 2017 г., за которую авторский коллектив из числа академиков КазНАЕН, ученых НЦКПМС РК и специалистов промышленного сектора был удостоен искомой премии как наивысшей научной награды.

Презентуя успехи и достижения КазНАЕН и НЦКПМС РК, мы отчетливо понимаем, что они стали возможными благодаря Вам, нашим друзьям и партнерам, Вам, кто на протяжении всех лет поддерживал и верил в нас, Вам, без кого не состоялось бы наших внедрений и запусков производств. Дальнейшие планы не менее амбициозны, и мы уверенны в благополучном их претворении в конкретные действия при Вашем содействии!

Позвольте поблагодарить всех, кто нашел время и откликнулся на наше приглашение, направил теплые слова поздравлений, поделился результатами своих работ, подготовив доклады и презентации. Поздравляю всех с открытием конференции, посвященной 10-летию Казахстанской национальной академии естественных наук и 25-летию Национального центра по комплексной переработке минерального сырья. Желаю доброго здоровья, благополучия, успешной работы и высоких творческих достижений!

Генеральный директор
РГП «НЦКПМС РК», академик,
д.т.н., профессор,
дважды лауреат Государственной
премии РК ***А.А. Жарменов***

Уважаемые организаторы, гости и участники конференции!

От имени Академии минеральных ресурсов РК и ОО «Союз геологов КазГЕО» приветствую всех участников конференции «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана», посвященной10-летию Казахстанской национальной академии естественных наук и 25-летию Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан.

С момента организации КазНАЕН и НЦКПМС РК проведена большая работа по осуществлению координации и выполнения научных исследований по всем областям науки, в результате которой был внесен значительный вклад в развитие экономики страны.

Чрезвычайно насыщенная повестка и солидный состав участников позволяет говорить о конференции как об одном из значимых, авторитетных в нашей стране форумов. В рамках конференции будут проведены дискуссии по широкому кругу актуальных проблем комплексной переработки минерального сырья, рассмотрены инновационные разработки в обрабатывающем секторе и машиностроении. Будут предложены новые идеи и подходы к решению наиболее острых экономических и социальных проблем, которые ставит перед нами современный мир.

Рассчитываю, что конференция пройдет с успехом, будет содействовать укреплению международного научного сотрудничества, а ее результаты найдут воплощение на практике.

Всем участникам желаю плодотворной работы, творческих и профессиональных успехов, здоровья и благополучия!

Президент
Академии минеральных ресурсов РК,
ОО «Союз геологов «КазГЕО» ***Б.С.Ужкенов***

Уважаемые коллеги!

Искренне рад приветствовать организаторов, гостей и участников Конференции от имени научного сообщества МАИН – Международной академии информатизации!

Хотелось бы подчеркнуть важность проводимого мероприятия, поскольку исследования в области естественных наук и инновационные разработки в обрабатывающем секторе и машиностроении являются важной составляющей экономического развития нашей страны и, следовательно, РОСТА БЛАГОСОСТОЯНИЯ ВСЕХ КАЗАХСТАНЦЕВ.

Отрадно отметить, что организаторы Конференции – Казахстанская национальная академия естественных наук и Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан отмечают юбилейные даты своей деятельности. Они стали авторитетными центрами в сфере научных исследований и разработок в Республике Казахстан. Об этом свидетельствует и представленная в программе Конференции солидная проблематика.

Предстоит серьёзная работа: интересные доклады, полезные дискуссии и продуктивное общение. Научные сообщения коснутся самых современных научных разработок в области естественных наук, вопросов обеспечения устойчивого развития, разработки и реализации конкурентоспособных технологий и государственного регулирования горно-металлургической отрасли Казахстана, дальнейшей интеграции страны в международную инновационную среду, повышения уровня конкурентоспособности отечественной экономики и вхождения Казахстана в число мировых лидеров.

Среди участников настоящего форума немало учёных, являющихся членами МАИН. Конференция даст им отличную возможность представить свои научные выводы и разработки, из первых рук получить информацию о современных достижениях казахстанской науки в области их профессиональных интересов.

Нет сомнения в том, что Конференция явится поступательным шагом вперёд, станет важным событием жизни республики, позволит найти единые подходы к решению важных вопросов, обеспечит тесное взаимодействие и расширит научные связи ученых.

От имени МАИН желаю успешной работы Конференции, а её участникам значимых научных и производственных свершений, успехов и здоровья.

Генеральный директор МАИН ***А.Ф. Цеховой***

Пленарная секция

Технологии индустрии 4.0. Опыт и компетенции Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Кортов С.В., Сапогов М.В.
(ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия)

В работе описаны основные тенденции в области проектирования и производства высокотехнологичных промышленных изделий. В привязке к жизненному циклу изделий рассмотрены основные типы технологий, ассоциируемые с Индустрией 4.0. Приведены опыт и компетенции Уральского федерального университета при разработке и внедрении отмеченных технологий.

Ключевые слова: технологии индустрии 4.0, Цифровой двойник изделия, Цифровой двойник производства, Умное (цифровое) производство, объединенная инжиниринговая инфраструктура, единое цифровое пространство, аддитивные технологии.

Введение

Ускоренное развитие техники и технологий, изменения социальных процессов говорит о росте экономической формации, которую все чаще называют постиндустриальным обществом. Наиболее яркую характеристику нового периода развития цивилизации дал Э. Тоффлер [1], охарактеризовав его как «Третью волну», названную им «электронным домом». Изменения в мировой системе разделения труда в рамках концепции «третьей волны» определяют в настоящее время как начало четвертой промышленной революции [2]. Это в полной мере относится к современным изделиям высокотехнологичных отраслей промышленности (аэрокосмическая, автомобильная, железнодорожная отрасли, судостроение, энергетика, электронная индустрия и т.д.), которые становятся все более сложными техническими изделиями, объединяющими множество компонентов разной физической природы с помощью электроники, специального программного обеспечения и разнообразных датчиков. Такие «системы систем» могут содержать десятки тысяч деталей и требуют соответствующего комплексного подхода к проектированию, производству и эксплуатации.

Отмеченные факторы приводят к росту масштабов применения ПО различных видов для проектирования и моделирования, необходимости анализировать поведение систем из разнородных по своей природе компонентов, т.е. использовать междисциплинарное моделирование, подходы многоуровневого системного инжиниринга. Кроме того, в современной промышленности растет число новых и специальных материалов, новых типов производственных процессов, робототехнических комплексов и высокоинтеллектуальных производственных систем, которые необходимо учитывать и применять для сохранения ведущих позиций на рынке.

Одновременно с ростом сложности изделий повышаются требования к качеству их инженерной проработки при необходимости сокращения сроков вывода на рынок. Условия современной конкуренции требуют сокращения сроков итерационных циклов при проектировании, а также планировании производства, использования интеллектуальных средств управления бизнес-процессами и поиска оптимальных решений на всех этапах жизненного цикла (разработка, производство, эксплуатация, утилизация).

В итоге, для современных разработчиков высокотехнологичных изделий на первое место выступает задача коллаборации при проектировании и моделировании, т.е. организации единого рабочего процесса для всех подразделений с минимумом программных платформ и инструментов на основе полностью цифрового определения продукта с ориентацией на многопараметрическую и многокритериальную оптимизацию на каждом уровне детализации его виртуальных моделей, а также моделей его производства.

Использование передовых производственных технологий (новых материалов и технологических процессов) в совокупности с описанным выше подходом позволяет оптимизировать бизнес-процессы жизненного цикла изделий на предприятии, быстро перенаправлять свои ресурсы на самые актуальные процессы по мере необходимости, обеспечить минимальные временные и материальные издержки на изготовление изделий высокого технического совершенства.

1. Технологии индустрии 4.0. Цифровые двойники

Основным типам технологий индустрии 4.0 [3] соответствуют основные этапы жизненного цикла изделий (рисунок 1). Ключевым отличием индустрии 4.0 является перевод большей части бизнес-процессов в сферу цифровых технологий: (цифровые двойники, интернет вещей, интеллектуальный анализ данных, дополненная и виртуальная реальность и т.д.), а также использование перспективных материалов и производственных технологий (аддитивное производство, робототехнические комплексы, лазерные технологии, полимерные, керамические композиты и т.д.).

Рисунок 1 – Основные типы технологий индустрии 4.0

Цифровой двойник изделия – это совокупность организационно-технических мероприятий, позволяющих реализовать процесс проектирования на основе виртуального представления в виде мультидисциплинарной модели/моделей изделия как единого целого в сочетании с физическим экспериментом (данными телеметрии) и соответствующей обратной связью от реального объекта.

Процесс проектирования в такой постановке основан на методах управления требованиями. Требования к изделию выстраиваются в иерархическую структуру, имеющую несколько уровней: от самых общих требований к изделию до частных требований к отдельным узлам и деталям.

Каждый уровень требований управляет набором системных (1D-CAE), инженерных (3D-CAE: FEM, CFD и др.) и конструкторских моделей (CAD) соответствующей детализации. При этом вся иерархия цифровых моделей и требований интегрирована на основе системы управления жизненным циклом изделия (PLM).

На каждом уровне требований цифровой двойник позволяет запускать различные сценарии «что-если» для определения оптимальных параметров обеспечивающих достижение заданных рабочих характеристик реального объекта. При этом используется механизм, согласно которому происходит последовательный переход с одного уровня моделирования на другой – вниз на всё более подробные подмодели и требования.

Возможность осуществления обратной связи между цифровым двойником и реальным объектом позволяет актуализировать параметры и характеристики цифрового двойника, а также прогнозировать и контролировать работу физического объекта в режиме реального времени.

Концепция разработки **Цифрового двойника производства** обладает сопоставимой структурой с Цифровым двойником изделия. Изначально, в автоматическом режиме собирается и структурируется информация о выпускаемом продукте, его составе, требования к узлам и деталям. Проводится имитационное моделирование технологических процессов изготовления деталей, затем узлов, агрегатов и изделия в целом, технологических и транспортировочных процессов, выполняется верификация и валидация математических моделей.

На основании результатов 3D-CAE расчетов, детально прорабатывается процессы изготовления. Проводится анализ и оптимизация литейных процессов, обработки металлов давлением, технологий сварки, термической обработки, производства композитных деталей и применения аддитивных технологий, процессы сборки и т.д.

Полученные уточненные значения геометрии изделия, свойств материала, его НДС и т.д. передаются в цифровой двойник изделия, с целью определения свойств конструкции с учетом технологии изготовления и проведения ее оптимизации.

В результате применения Цифрового двойника производства достигается существенное сокращение сроков и стоимости проектирования производства, реализуется загрузка имеющегося оборудования наиболее оптимальным способом, а также обеспечивается эффективное планирование его обслуживания.

Умное (Цифровое) производство основывается на проведении глубокой модернизации производственной базы, т.е. внедрения современного оборудования для получения прецизионных изделий с использованием высокотехнологичных роботизированных линий металлообработки, датчиков, сенсоров, работающих на основе технологий интернета вещей (IoT), автоматизированных систем управления технологическими процессами и систем оперативного управления производственными процессами (MES/MOM системы), аддитивных технологий, технологий дополненной и виртуальной реальности, перспективных полимерных, керамических, металлических материалов и т.д.

Умное (Цифровое) производство интегрируется с Цифровыми двойниками на уровне PLM и ERP систем для создания замкнутой информационной среды предприятия.

Цифровой двойник эксплуатации основывается на системе телеметрии, предиктивной аналитики, системе проводной и беспроводной передачи данных поступающих с датчиков, их предварительной обработки и хранении, включая сбор

информации о возникших дефектах и ремонтах с MES, ERP и других систем. Так же цифровизация процесса эксплуатации включает в себя программное обеспечение для интеллектуального анализа больших объемов данных измерений и визуализации результатов, включая соответствующие алгоритмы машинного обучения, инструменты связи с математическими моделями, интерфейс и средства интеграции с IT- системами предприятия – пользователя.

Основными решаемыми задачами Цифрового двойника эксплуатации высокотехнологичного изделия является минимизация стоимости жизненного цикла изделия за счет принятия мер по устранению неисправностей до момента их возникновения и обнаружения нарушений условий эксплуатации, снижения количества и номенклатуры видов отказов, нарушения режимов эксплуатации, увеличения времени бесперебойной работы изделия, минимизации случаев аварийных ситуаций и сокращения расходов на техническое обслуживание и ремонт.

2. Опыт и компетенции Уральского федерального университета при разработке и внедрении технологий индустрии 4.0

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» является одним из ведущих университетов Уральского федерального округа и включает в себя 17 институтов, 1 школу, 169 кафедр, 36 территориальных подразделений 2 факультета в городах Свердловской области и за ее пределами.

В Университете создана и функционирует объединенная инжиниринговая инфраструктура по развитию и внедрению технологий Индустрии 4.0, обеспечивающая современный уровень исследований и разработок (рисунок 2). Основу инфраструктуры составляет три базовых инжиниринговых центра:

- Инжиниринговый центр цифровых технологий машиностроения;
- Региональный инжиниринговый центр лазерных и аддитивных технологий;
- Инновационно-внедренческий центр высоких технологий в машиностроении.

Рисунок 2 – Объединенная инжиниринговая инфраструктура УрФУ по развитию и внедрению технологий Индустрии 4.0

Инжиниринговый центр цифровых технологий машиностроения (ИЦЦТМ) является одним из основных структурных подразделений Университета, выполняющим комплексные НИОКТР по внедрению передовых технологий в области разработки и производства на предприятиях регионального и федерального уровня.

В зависимости от специфики проекта, ИЦЦТМ в кооперации с другими инновационно-внедренческими центрами формирует команду исполнителей, включая необходимых профильных специалистов из научно-инженерных коллективов ВУЗа. Для эффективного оказания услуг по выполнению НИОКТР создана единая система компьютерного проектирования, моделирования и расчетов – **единое цифровое пространство (ЕЦП) на основе комплекса CAD/CAM/CAE/PLM решений, позволяющих реализовать технологию Цифрового двойника (**ПО Siemens Teamcenter, NX, Simcenter 3D, AMESIM, System Synthesis, ANSYS, pSeven, Grnta MI и др.).

Для изготовления и последующих натурных испытаний перспективных материалов, опытных образцов и макетов, а также для отработки новых технологических процессов используется парк современного испытательного и производственного оборудования, распределенный по профильным лабораториям и инженерным центрам.

В частности, региональный **инжиниринговый центр аддитивных технологий (РИЦ)** позволяет производить («печатать») изделия из пластмасс, металлов и их сплавов (Al, Ti, сталь и др.), получать прототипы изделий из пластмассы или металла, малые партии готовых металлических и пластмассовых изделий, произведенных напрямую либо литьем в формы, изготовленные с помощью аддитивных технологий. Наряду с оказанием аутсорсинговых услуг РИЦ осуществляет трансфер технологий в промышленное производство, разработку и организацию производства материалов, соответствующих требованиям заказчика по составу и свойствам.

Центр высоких технологий машиностроения (ЦВТМ), располагает самыми современными станками ведущих мировых производителей, а также полным парком универсального оборудования, включая фрезерную, в т.ч. 5-координатную, обработку, электроэрозионную, лазерную объемную, токарную, термическую обработку, участок изготовления изделий из полимерных материалов (более 50 единиц оборудования) и др. На базе РИЦ осуществляется единичное и серийное производство различных деталей, проектирование, изготовление и ремонт формообразующей и технологической оснастки, трансфер технологий на производственные предприятия Каждое изделие проходит индивидуальный контроль качества.

Для выполнения трудоемких оптимизационных и междисциплинарных расчетов (виртуальных испытаний), используются вычислительные кластеры партнеров и УрО РАН.

Выводы

В работе описаны основные тенденции в области проектирования и производства высокотехнологичных промышленных изделий. В привязке к жизненному циклу изделий рассмотрены основные типы технологий, ассоциируемые с Индустрией 4.0. На данный момент промышленные предприятия Российской Федерации находятся на стадии перехода к технологиям индустрии 4.0. В рамках государственных программ создана сеть инжиниринговых и научных центров на базе ВУЗов, основной целью которых является аккумулирование соответствующих технологий, компетенций и знаний с последующим трансфером в реальный сектор экономики. В частности, на базе Уральского федерального университета создана и функционирует объединенная инжиниринговая инфраструктура федерального уровня по развитию и внедрению технологий Индустрии 4.0, обеспечивающая современный уровень исследований и разработок. Основу инфраструктуры составляет три базовых инжиниринговых

(инновационно-внедренческих) центра, которые в кооперации с научно-инженерными коллективами и отраслевыми лабораториями ВУЗа, реализуют полный цикл НИОКТР по внедрению передовых технологий в области разработки и производства высокотехнологичных изделий машиностроения на предприятиях РФ.

Источники

1. Тоффлер Элвин. Третья волна. – Москва: АСТ, 2004
2. Schwab K. The Fourth Industrial Revolution. NY: Crown Business, 2017. 192 p.
3. Тарасов И.В. Индустрия 4.0: понятие, концепции, тенденции развития. Стратегии бизнеса. 2018; (5):43-49.
4. Боровков А.И. PLM технологии, компьютерный инжиниринг, глобальный аутсорсинг. Конструктор-машиностроитель. 2006; март: 6-13

Электронный механизм восстановительных процессов при производстве чугуна и ферросплавов

Рощин В.Е., Гамов П.А., Рощин А.В., Салихов С.П.
(Южно-Уральский государственный университет (НИУ), г. Челябинск, Россия)

«...механизм химических процессов может быть понят лишь на основе физических теорий, описывающих движение реагирующих молекул и осуществляющих акт химической реакции электронов»

Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1976. – 520 с.

Исходя из положений о физических фундаментальных взаимодействиях, определяющих масштабы агрегации вещества, процесс восстановления металлов в оксидах рассматривается на уровне электромагнитного взаимодействия валентных электронов и ионов. Показано, что при температуре и давлении, существующих в доменных и ферросплавных печах, газы находятся в состоянии низкотемпературной плазмы, а кристаллическая решётка твёрдых веществ насыщена тепловыми вакансиями. При извлечении восстановителем кислорода из оксида в плазму в оксиде образуется заряженная двумя свободными электронами анионная вакансия. Заряженные вакансии рассеиваются в оксиде, тормозятся около скоплений катионов, уровень Ферми которых ниже химического потенциала электронов в вакансиях, где сливаются с образованием анионной пустоты. Электроны вакансий связывают ближайшие катионы металлической связью, и в оксиде выделяется металлическая фаза. Положения теории подтверждены экспериментальными результатами восстановления металлов твёрдым углеродом в твёрдых оксидах.

Ключевые слова: электромагнитное взаимодействие, восстановление, низкотемпературная плазма, доменный процесс, получение ферросплавов

Все существующие в настоящее время варианты теории твёрдофазного восстановления – адсорбционно-автокаталитическая [1-3], диффузионно-кинетическая [4], газофазно-твёрдофазная [5-8], диссоционно-адсорбционная [9-11] и другие базируются на атомно-молекулярных представлениях и рассматривают восстановление как химический процесс обмена между молекулами оксидов и восстановителем атомами кислорода. При этом ни один из вариантов теории не может непротиворечиво объяснить все известные из практики результаты восстановления разных металлов разными восстановителями в разных условиях.

По нашему мнению, это обусловлено тем, что в твёрдых и расплавленных оксидах и металлах нет ни атомов, ни молекул, есть только ионы и связывающие их тем или иным способом электроны. Принципиальное отличие металла и оксидов заключается не в количественном соотношении и даже не в самом наличии атомов металла и кислорода, а в характере распределения внешних (валентных) электронов металла между катионами металла и анионами кислорода. В металлах электроны свободно перемещаются между катионами и образуют металлическую связь, а в оксидах они связаны анионами кислорода и обеспечивают ионную связь катионов металла и анионов кислорода. В связи с этим окислительно-восстановительные реакции – это процесс обмена не атомами между молекулами, а электронами между атомами. Поэтому нельзя создать непротиворечивую теорию процессов восстановления, протекающих на электронном уровне, базируясь только на атомно-молекулярных представлениях.

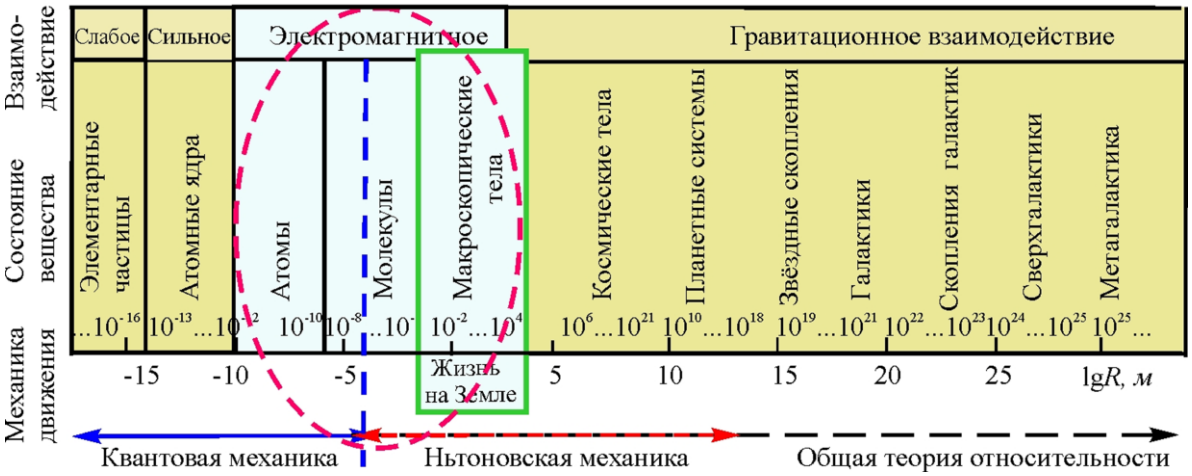


Рисунок 1 – Масштабы агрегации вещества в результате фундаментальных физических взаимодействий и теории, описывающие движение вещества соответствующих масштабов

Развиваемая авторами электронная теория восстановления [12-20] основывается на положении о том, что атомы всех химических элементов, молекулы всех химических веществ и все образованные ими тела связаны электромагнитными силами, обусловленными взаимодействием зарядов электронов и протонов атомных ядер (рис.1). Любые агрегатные превращения или изменения химического состава вещества вызваны изменениями в механизме электромагнитного взаимодействия заряженных частиц – ионов и электронов. А поскольку эти изменения связаны с перераспределением элементарных частиц – электронов, то они сопровождаются квантовыми эффектами и подчиняются законам квантовой механике. Следовательно, для корректного описания процессов восстановления необходимо учитывать не только массоперенос, то есть перемещение ионов, но и движение электронов.

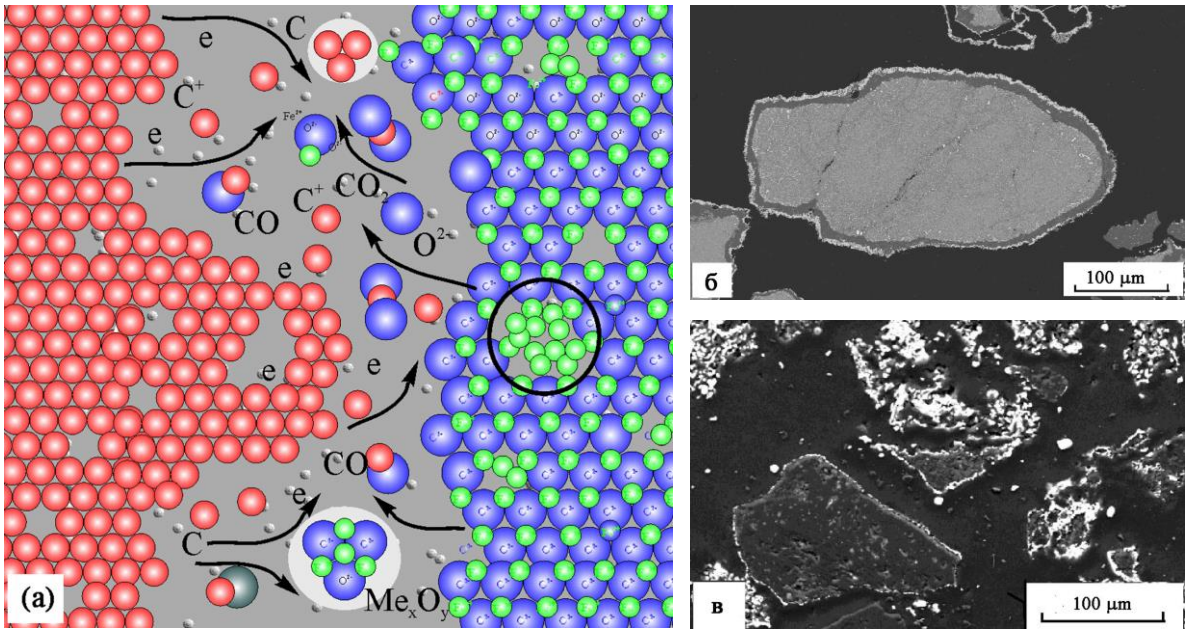


Рисунок 2 – Схема электрон-ионного обмена между твёрдыми реагентами через плазму (а), одновременное образование карбидных оболочек на поверхности оксида (б) и углерода (в)

Теорией учитывается также, что в современных восстановительных агрегатах температура превышает 2000 ºС, а давление в газовой фазе составляет несколько атмосфер. В таких условиях меняется тонкое строение нагретых твёрдых тел, в частности, их кристаллические решётки насыщаются тепловыми точечными дефектами Френкеля и Шоттки, что принципиально изменяет в них условия массопереноса [21-25]. Газовая среда в этих условиях ионизируется и превращается в плазму. Плазма образуется в результате термической ионизации газов, а также вследствие термической эмиссии электронов с поверхности жидкого металла и горячих шихтовых материалов [26-30]. Наглядным проявлением плазмы являются хорошо наблюдаемые квантовые эффекты – свечение раскалённых газов и нагретых тел. Исходя из этого, известные из экспериментов и практики получения чугуна и ферросплавов результаты объяснены участием в окислительно-восстановительных реакциях заряженных частиц низкотемпературной плазмы.

Экспериментально установлено, что в смеси шихтовых материалов через плазму осуществляется встречный перенос углерода на поверхность оксида и оксида на поверхность углерода, в результате которого на поверхности каждого из них образуются оболочки карбидов, в точности повторяющие рельеф их поверхности (рис. 2). Образование карбидных оболочек отравляет поверхность, сначала тормозит, а затем останавливает восстановление. Оплавление и стекание материала оболочек переводит восстановление снова в кинетический режим и обеспечивает его эффективное протекание.

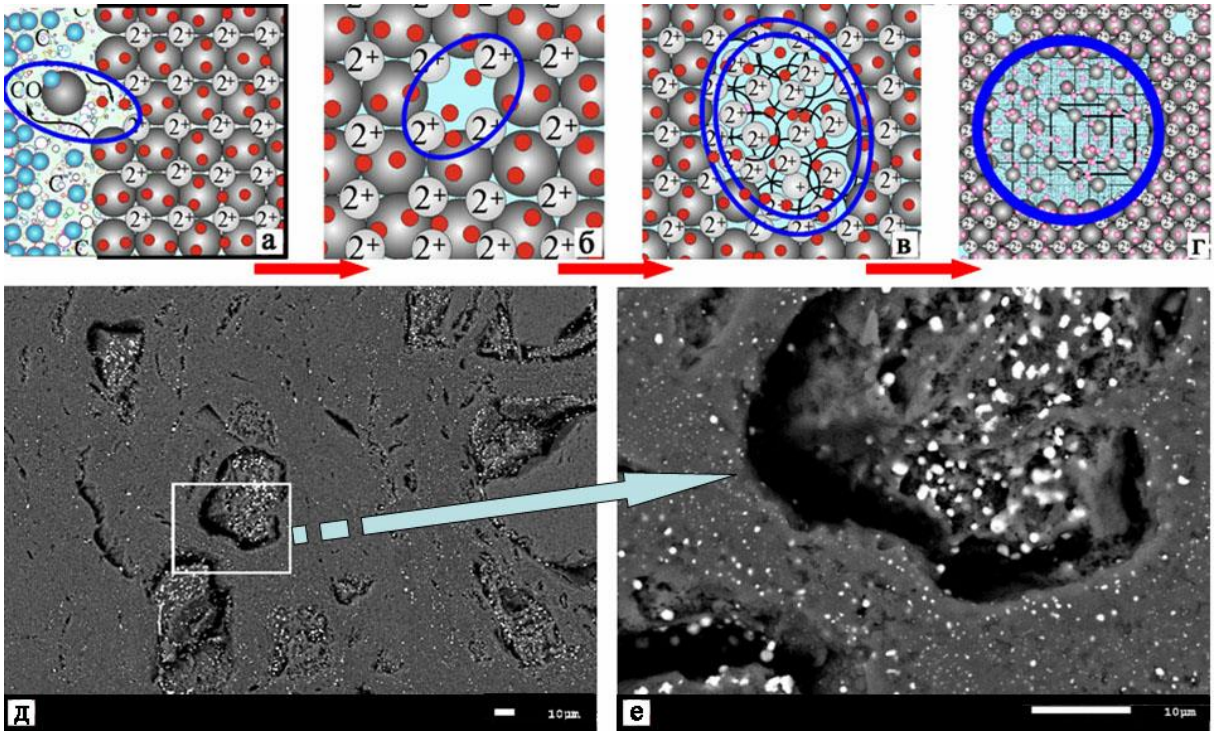


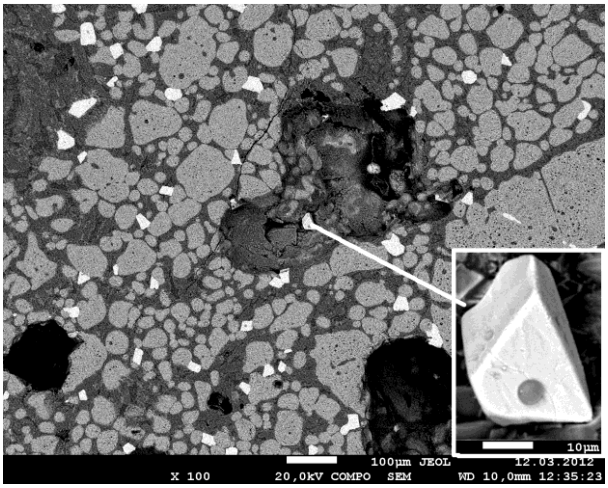
Рисунок 3 – Схема рассеивания заряженных вакансий и образования железа в объёме оксидной фазы (а-г), вид частиц железа в разных кристаллах оксидной фазы (д, е)

Непосредственным результатом извлечения одного аниона кислорода из кристаллической решётки на поверхности оксида является образование анионной вакансии и двух связанных с ней свободных электронов. В комплексных и бедных рудах вакансии и электроны рассеиваются в объёме оксида по общей для всех присутствующих в оксиде кристаллов анионной подрешётке и образуют в ней раствор анионных вакансий и свободных электронов. При этом ни границы, ни даже трещины и пустоты между кристаллами не являются препятствиями для движения вакансий и

электронов. Вакансии сливаются в местах скопления катионов, уровень Ферми которых ниже химического потенциала электронов в вакансиях. В результате слияния вакансии исчезают, а электроны захватываются катионами и образуют между ними металлическую связь, и в объёме оксида образуются частицы металла в окружении анионов (рис. 3, а-г).

На начальном этапе образования металлической фазы носителем её свойств являются заряженные электронами анионные вакансии – дефекты кристаллической решётки материнской (оксидной) фазы. Поэтому вклад межфазной энергии ΔG_F в изменении энергии Гиббса ($\Delta G_\Sigma = \Delta G_V + \Delta G_F + \Delta G_{деф.}$) на начальном этапе равен нулю. Поверхность раздела между материнской оксидной и новой металлической фазой формируется при уже относительно большом размере зародыша (рис. 3, г), когда отрицательная величина объёмного слагаемого (ΔG_V) изменения энергии Гиббса существенно превышает положительный вклад (ΔG_F) межфазной энергии. Поэтому зарождение металлической фазы не требует обычно характерного для подобных процессов пересыщения материнской фазы компонентом зарождающейся фазы, а зародыш не имеет критического размера. В связи с этим размеры металлических частиц и распределение металлической фазы определяются концентрацией и распределением катионов восстанавливаемого металла в оксидных фазах. Чем меньше концентрация восстанавливаемых катионов, тем мельче выделения металлических частиц (рис. 3, д и е).

Формирование металлической фазы происходит в наноразмерной пустоте сливающихся вакансий. Поэтому рост новой фазы не испытывает сопротивления и со стороны решётки материнской фазы ($\Delta G_{деф.}$), то есть вклад деформации кристаллической решётки в изменение энергии Гиббса системы также равен нулю. Вследствие этого форма выделяющейся металлической фазы определяется исключительно условиями питания зародыша. Благодаря этому внутри твёрдой оксидной фазы можно получать идиоморфные кристаллы металла (рис. 4), которые обычно выращивают только медленной конденсацией из газовой фазы.



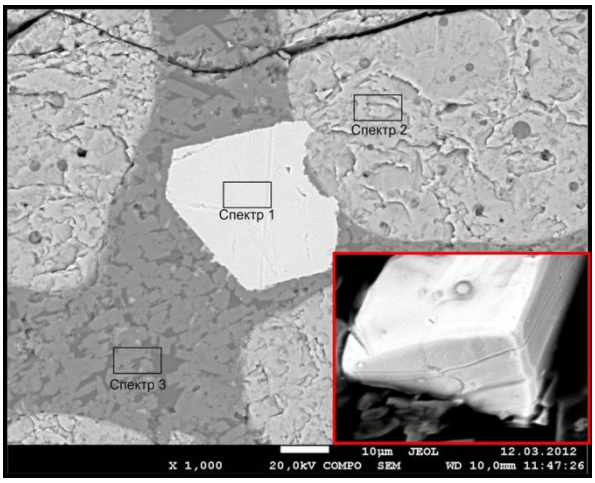


Рисунок 4 – Идиоморфные кристаллы, сформировавшиеся при восстановлении железа твёрдым углеродом каменного угля в твёрдой титаномагнетитовой руде

Разработанный и многократно подтверждённый в экспериментах с различными рудами и разными восстановителями электронный механизм восстановительных процессов с единых позиций объясняет все известные факты восстановления любых металлов любыми восстановителями в любых условиях, включая получение металлов электролизом.

Источники

1 Чуфаров Г.И., Татиевская Е.А. Адсорбционно-каталитическая теория восстановления окислов металлов. // Проблемы металлургии. – М.: изд. АН СССР. 1953. – С. 15-32.

2 Чуфаров Г.И., Журавлева М.Г., Балакирев В.Ф., Мень А.И. Состояние теории восстановления окислов металлов //Сб. Механизм и кинетика восстановления металлов. – М.: Наука, 1970. – С. 7-15.

3 Чуфаров Г.И. и др. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов / Г.И. Чуфаров, А.Н. Мень, В.Ф. Балакирев и др. – М.: Металлургия, 1970. – 399 с.

4 Ростовцев С.Т., Симонов В.К., Ашин А.К., Костелов О.Л. Механизм углетермического восстановления окислов металлов // Сб. Механизм и кинетика восстановления металлов. – М.: Наука, 1970. – С. 24-31.

5 Чернобровин В.П., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г. и др. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд: Монография. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.

6 Сенин А.В., Чернобровин В.П., Михайлов Г.Г., Пашкеев И.Ю. Исследование восстановления хромита железа углеродом // Сталь. 2004. №11. – с. 41–45.

7 Сенин А.В. Твердофазное восстановление хромовой руды метаном. Электрометаллургия. 2013. №1. – С. 31–37.

8 Сенин А.В., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г. «Газофзно-твёрдофазный» механизм восстановления рудных материалов. Труды научно-практической конференции «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершённых фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ». – Екатеринбург: ООО Издательство и типография «Альфа Принт». 2018 — С. 72-80.

9 Тлеугабулов С. М. Диссоционно-адсорбционный механизм и кинетика твёрдофазного восстановления железа углеродом. Сталь. 1991, №1. – С. 15-18.

10 Тлеугабулов С.М. Теория и технология твёрдофазного восстановления железа углеродом. – Алма-Ата: Гылым, 1991. - 312 с.

11 Тлеугабулов С.М., Абиков С.Б., Койшина Г.М., Татыбаев М.К. Основы и перспективы развития восстановительной плавки стали. Металлы. 2018. №2. – С. 72-77.

12 Рощин В.Е., Рощин А.В. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе// Металлы. – 2015, №3. – С.19-25.

13 Roshchin V.E., Roshchin A.V. Physics of the Solid Phase Oxidation and Reduction of Metals. Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2015, No. 5, pp. 354–359.

14 Рощин В.Е., Рощин А.В. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решётке комплексных оксидов // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. 2013 . №5. – С.44–54.

15 Roshchin V.E., Roshchin A.V. Selective Reduction of Metals in the Crystal Lattice of Complex Oxides: Physical Principles. Steel in Translation, 2013. Vol. 43, No. 5, pp. 278–287.

16 Рощин В.Е., Рощин А.В. Селективное восстановление металлов в решётке комплексных оксидов // Металлы. 2013, №2. – С.12–20.

17 Roshchin V.E., Roshchin A.V. Selective Reduction of Metals in the Lattice of a Complex Oxide. Russian Metallurgy (Metally), 2013, No. 3, pp. 169–175.

18 Рощин В.Е., Рощин А.В. Физическая интерпретация теории восстановления / окисления металлов. Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. Т.16. №4 -2016 –С. 29-39.

19 Рощин В.Е., Рощин А.В. Общая электронная теория восстановления и окисления металлов. Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XVII Международной конференции: в 2 ч. / под ред. В.Е. Рощина. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2017. – Ч. 1. – С. 13-24.

20 Рощин В.Е. Теория и технологии переработки комплексных руд с получением первородного железа и оксидных концентратов титана или магния. Металлургия чугуна – вызовы XXI века. Труды VIII Международного конгресса доменщиков. – М.: Изд. дом «Кодекс». – 2017. – С. 571-577.
21 Риз А. Химия кристаллов с дефектами. – М.: Изд. ИЛ,1956. –134 с.
22 Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
23 Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. – М.: Мир, 1975. – 396 с.
24 Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела: учебник для вузов. – Т. 1. – М.: Металлургия, 1995. – 480 с. Fistul', V. I. Solid State Physics and Chemistry (Metallurgiya, Moscow, 1995).
25 Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела: учебник для вузов. – Том II. – М.: Металлургия, 1995. – 320 с. Fistul', V. I. Solid State Physics and Chemistry (Metallurgiya, Moscow, 1995).
26 Херинг К., Никольс М. Термоэлектронная эмиссия. – М.: Издательство иностранной литературы, 1950. – 196 с.
27 Сисоян Г.А. Электрическая дуга в электрической печи. – М.: Металлургиздат, 1961. – 414 с.
28 Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Термоэлектронная эмиссия на металлах. – М.: Наука, 1984. – 353 с.
29 Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Советская энциклопедия. 1984. – 944 с.
30 Рощин В.Е., Рощин А.В. Электрометаллургия и металлургия стали: учебник для ВУЗов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. 2013. –572 с.

Секция 1

Современные технологии в горном деле и обогащении

Determination of the parameters of the method for preventing sudden outbursts of coal and gas by drilling degassing wells during mining and opening of coal seams

Demin V.F., Isabek T.K., Shontayev A.D.
(Karaganda State Technical University, Karaganda, Republic of Kazakhstan)

The results of experimental studies in the mines of the Karaganda coal basin, which showed the dependence of the effective influence of the radius of the degassing well from the depth of the mine, the diameter of the well, the natural gas content of the coal seam, gas-dynamic and strength properties of coal, the depth of gas weathering, etc.

Keywords: gas-dynamic phenomenon, sudden outbursts of coal and gas, degassing.

One of the main ways to prevent the sudden release of coal and gas in the mines of the Karaganda coal basin, both during the opening of the seams and carrying out preparatory mine workings, is drilling of the leading (degassing) wells with a diameter of 0.13-0.25 m. The effectiveness of its application depends on correct definition of the main parameters. These include the diameter d, the length l_s, the number n, the non-reducible lead of the wells l_{nl}, their mutual arrangement, the size of the protected (dangerous) zone in the circuit and the outline. The value of l_{nl} should be 5 m, on gentle and inclined strata in the driveways a two-meter safe (protected) zone should be provided, and on particularly hazardous areas it should be taken equal to 4 m on both sides of the mine. On powerful, shallow beds, it is also necessary to protect a 2-4 m zone above the production circuit in the presence of tectonically disturbed coal. The length of advanced wells with a diameter of 130-250 mm when carrying out workings along the formation should be 10-20 m, and their number is determined by the formula [1, 2]

$$n = \frac{S_{zo}}{S_{ef}} = \frac{(a + 2b)m_N}{S_{ef}}, \qquad (1)$$

where S_{ef} is the effective area of the drainage well, m^2;

S_{zo} - area of the protected (dangerous) area by a pack of broken coal, m^2;

a - the average width of the workpiece for stratification of a bundle or packs of broken coal in the rough, m;

b - the width of the cavity of the treated coal mass of disturbed coal behind the outline, m;

m_N. - power of a bundle or packets of broken coal, m.

The area of the effective effect of the well S_{ef} is assumed to be a rectangle, the size of which by the layering l_n, and to the cross of the layer l_k. For wells with a diameter of 200-250 mm, l_n = 2.6 m, l_k = 1.4 m, and for diameters 130-150 mm, respectively, 1.7 m and 0.9 m [3].

The projected number of drainage wells in the exposure of shallow seams by overhangs or other opening workings is defined as [3]

$$n = \frac{(a + 2b) \cdot (h + b)}{S_{ef} \cdot \sin\alpha}, \qquad (2)$$

where a - rough crosscut width, m;

h - height crosscut rough, m;

b - bandwidth-treated wells array coal crosscut from the sides and below (above) it is normal, m;

α - dip angle, deg.

When drilling diameter 130-250 mm S_{ef} value = 6.8 m^2 (dimensions of a rectangle S_{ef}= 2.6 m^2) and a diameter 80-120 mm S_{ef} = 2.6 m^2 (dimensions of a rectangle 1 6 m × 1.6 m).

From formulas (1) and (2) that is defined by holes leading distance from its walls to the point in the array ref at which the effective degassing coal. There are several methods of determining the r_{ef}. KazNIIBGP (Kazakh Science Research Institute for Work Safety in the Mining Industry) method, based on the registration of reducing the gas pressure *(P)* in the control boreholes drilled at different distances from the well. For value r_{ef} is taken away from it, which value decreased 24 hours not less than 50% of its initial value. The method based on the registration of "burst" of gas emissions from the control holes in the drilling of the well [4]. For the effective radius of influence of pre-drilled wells is taken away from it to the hole, the rate of gas release q_n which increased by three measurements of not less than 10% compared to the last value q_n to its drilling.

Parameter r_{ef} also determined by the outburst hazard of *R* [4, 5] equal

$$R = (S_{max} - 1.8)\,(q_{н\,max} - 4), \qquad (3)$$

here S_{max} and $q_{n\ max}$ respectively, the maximum output value of drilling culm (l/min) and the rate gassing (l / min·m) one-meter hole interval.

For the Karaganda coal basin R = 2. When $R \geq 2$ formation zone is considered outburst and $R < 2$ - non-hazardous. For the r_{ef} was taken away from the contour well to the middle of the interval between the adjacent control hole location a prescribed hazardous and non-hazardous values of *R*.

Comparative tests in Karaganda coal basin showed the following values of the effective radius of influence of a well diameter of 0,13 m: the first method – 1.25 m, the second – 1.5 m, and the third – 1.3 m [6]. In this experiment were set numerical values of r_{ef} - up $r_3$and down r_4 in cross layering can stretch assumed to be 0.5 m. Analysis of the methods of finding the r_{ef} shows that the definition of this parameter by measuring the rate of gassing makes up 4% and 20% higher values, compared with the first method [7]. Proved [6] that the method based on the registration of the gas pressure yielded satisfactory results only up to a depth of mining 400-500 m, and the method of recording "burst" of gassing allows you to install only the limit (max) values of r_{ef}. Finding an effective radius of influence of a well in terms of the current forecast of outburst *R* in the control boreholes drilled at different distances from the well studied, is more rapid and objective and applicable even at depths greater than 500 m. Instructions [3] shows the refined formula for the *R*, which has as follows:

$$R = (S_{\max} - 1.8)\,(q_{н\,\max} - 4) - 6. \qquad (4)$$

When $R \geq 0$ the zone of the formation is considered to be an outburst hazard.

The analysis shows that the depth of laying mines $H \geq 400$ m numerical value of the effective radius of influence of a well in seven cases (43.75 %) less than the average of its value r_{ef} = 1.25 m. Sure, this may lead to an underestimation of the number leading wells workings passed at a depth of 400 m, and indicates the need to consider when determining the number *H* of wells by the formulas (1) and (2). For ease of calculation of effective circular area of influence is replaced by the well is approximately equal rectangular, while on the bedding layer with a small margin r_{ef} is assumed to be 1.2 m, and this value is recommended in order to find the effective impact of the drainage hole in the current instructions [3].

The degree of degassing adjacent to the well advanced coal, of course, depends on the stress-strain state front face of the array output. It affects the fracture porosity of carbon and determining its permeability in different points of the array, the pressure of methane and ultimately transferred to the filtration of gas from the formation into the wellbore. For this

reason, the table data are processed as according to r_{ef} (H/d) allowing implicitly consider this condition coal array. This gave the following empirical expression:

$$r_{ef} = 1.59e^{0,0001(H/d)} . \quad (5)$$

The correlation ratio $\eta = 0.76$ indicates [2] that there is a close relationship between the effective radius of the leading wells ref $r_{эф}$ and the parameter (H/d). The coefficient of determination is $\eta^2 = 0.58$. This means 58% that the variation of the numerical value $r_{эф}$ due to the ratio (H/d), and 42% to the effect of other factors. These include the natural gassing content of the coal seam, the gas dynamic and strength properties of coal, the depth of gas weathering H_o, etc.

Analysis of the obtained dependence (5) indicates that for fixed values of the diameter of the leading wells d by a value of the radius r_{ef}, the depth of the mine workings H.

The zone of effective well effect depends on the fracture zone formed in the vicinity of the well. The larger this zone, the more they formed surface of the coal from which methane is released.

To determine the zone of destruction around the well, the laws of continuum mechanics are applied. Initially, an elastic problem is solved to determine the stress state of the rocks around the well and then, based on the accepted criterion of destruction, conditional zones of inelastic deformations (CZID) were defined, within which rocks are considered to be destroyed [7].

The solution of this problem was carried out on PC using the method developed by the department "Development of mineral deposits" of the Karaganda State Technical University [1]. Calculations were made for the cargo-human walkway traversed along layer D_6 [2]. In carrying out the drilling, advance wells with a diameter of 250 mm were drilled. The necessary zone of destruction is determined taking into account the time factor. The time of formation of the CZID is taken for a day, since the effective area of the well effect is determined taking into account the decrease in the gas pressure near the control well by at least 50% during the day.

However, the effective diameter D_{ef} will be larger than D_y, since over time methane gas flow into the well will occur not only from the zone of the CZID, but also from the region adjacent to it $D_{ef} / D_y = k$, respectively

$$k = S_{ef} / S_y \quad (6)$$

Assuming that for this reservoir the value of k will be constant, we will calculate the required number of wells at different depths. Taking into account formula (2), it will be equal to

$$n = \frac{(a + 2b) \cdot (h + b)}{k \cdot Sef \sin\alpha}, \quad (7)$$

The coefficient k is determined experimentally in mine conditions.

Thus, the number of degassing wells to reduce the outburst of the formation at the site of the formation will change with a change in the depth of the formation.

For example, the projected number of advanced wells with a diameter of 200 mm was calculated to expose the ejection-hazardous gently sloping seam at a depth of 850 m at $\alpha = 10^0$, $b = 1.5$ m, $a = 5.4$ m and $h = 3.3$ m according to the current instruction and taking into account the obtained dependence (5), which determines the influence of H on r_{ef}. In the first case, $n = 34$ wells. The numerical value of r_{ef} found by (5) is 0.96 m. Turning to the rectangular form of the effective well effect area, creating a certain reserve, we take $r_{ef} = 0.92$ m, then $n = 56$ wells. These data indicate the necessity to take into account the reduction in r_{ef} with the increase in the depth of the mine workings H, otherwise they could create a dangerous situation related to the

possibility of occurrence of the sudden outburst of coal and gas even after drilling the degassing wells.

When drilling workings on an out-of-range formation, the deviation of the number of wells, taking into account and without taking into account the dependence of r_{ef} from H will be less than at the opening of the seams, since the area of effective well effect in formula (1) will vary only due to the variation of l_n.

The following relationships were proposed [2] between the gas pressure in the formation P and the depth H and H_0 - the depth of the gas weathering zone:

from $H < 600$ м

$$P = 0.1\,(H - H_0) + 1,\ MPa\ , \tag{8}$$

from $H > 600$ м

$$P = 0.06\,(H - H_0)^{1,1},\ MPa. \tag{9}$$

After determining the depth H from expression (5) and substituting it into formula (9), it turns out that

$$P = 0.1\,[10^4\, d\,(\ln 1.59 - \ln r_{ef}) - H_0] + 1. \tag{10}$$

Similarly, when $H > 600$

$$P = 0.06\,[10^4\, d\,(\ln 1.59 - \ln r_{ef}) - H_0]^{1,1}. \tag{11}$$

By processing the tabular data, the following empirical dependence is revealed with the maximum value of the determination coefficient $r_d^2 = 0.32$:

$$r_{ef} = 1.697\, e^{-0,111P}. \tag{12}$$

The numerical value of $\eta = 0.57$ allows us to conclude that there is a noticeable tightness between the parameters r_{ef} and P, and the obtained value of r_d^2 indicates a significant effect on the value of r_{ef} of other factors.

The natural gassing content of strata x for mines in the Karaganda coal basin is defined as [8]

$$x = \frac{1.3a(H - H_0)}{1 + b(H - H_0)} \cdot \frac{100 - A^c - W}{100},\ \text{m}^3/\text{t} \tag{13}$$

Where A^c - ash content of the reservoir,%; a and b - coefficients that depend on the properties of the seams; W - ash content of coal,%.

The depth H is determined from the expression (13) and its value is substituted into the formula (4), we find that

$$r_{ef} = 1.59 - \exp\frac{10^{-4}}{d} \cdot \frac{x}{\dfrac{1.3\alpha(100 - A^c - W)}{100}},\ m^3/t. \tag{14}$$

The resulting equation (14) more fully reflects not only the quantitative but also qualitative relationship of the radius of the effective influence of the leading well with various factors.

The processing of tabular data revealed a parametric relationship with the correlation ratio η = 0.93 between the ratio $k_r = r_{ef} / d$ and the diameter of the degassing well d of the following kind:

$$k_r = 1.76\, d^{-0.793}. \quad (15)$$

With increasing d the numerical value of the parameter k_r drops sharply. This indicates that the change in the diameter of the degassing wells in the larger direction does not lead to a significant change in r_{ef}. The obtained conclusion is explained by the fact that from the tectonically disturbed coal the prevailing amount of gas through the advanced wells is released during their drilling and the throughput of all wells with a diameter of 0.08-0.39 m with existing gas flows is approximately the same [6].

When choosing the borehole diameter, it is necessary to be guided by the possibility of excluding the sudden release of coal and gas from them during drilling and the minimum necessary time for this process t_b and degassing of the formation t_d in the treated zone to safe values of the ejection hazard. A significant part of the methane from the advanced wells is allocated, mainly, during the introduction of the drilling tool into the coal massif and after the completion of drilling, the gas evolution practically ceases, i.e. $t_b \approx t_d$. It has been established [6] that, with screw drilling, the most optimal values of d are in the range from 0.2 to 0.25 m, and smooth drilling with washing is 0.13 m.

References

1 Tsai B.N., Bondarenko T.T., Isabek E.T. *K opredeleniju parametrov sposoba predotvrashhenija vnezapnyh vybrosov uglja i gaza bureniem degazacionnyh skvazhin* (To the determination of the parameters of the method for preventing sudden emissions of coal and gas by drilling degassing wells). - Almaty, Mining Journal of Kazakhstan, 2009, No. 2, pp. 34-36.

2 Tsai B.N., Isabekov E.T., Androsov A.A., Lebedev G.V. *Vlijanie glubiny zalozhenija vyrabotki na kolichestvo degazacionnyh skvazhin v gornyh vyrabotkah* (Influence of the depth of production on the number of degassing wells in the mine workings). - Karaganda: MES RK, KSTU, Theses doc. Interuniversity student scientific conference “Student and scientific and technical progress”, Part 1, 2008, pp. 22-23.

3 Instructions for the safe conduct of mining operations on formations that are dangerous for sudden releases of coal and gas. - Karaganda: KazNIIBGP, approved 21.06.1995 by Ministry of Economic Development and Trade of the Republic of Kazakhstan, 1995, 177 p.

4 Khorunzhiy Yu.T., Friedman I.S. *Puti sovershenstvovanija sposobov vskrytija vybrosoopasnyh plastov Donbassa // Sposoby i sredstva razrabotki vybrosopasnyh ugol'nyh plastov.* (Ways to improve the ways of opening the outburst hazardous layers of the Donbass // Ways and means for the development of exhaustive coal seams). - M.: Scientific Messages. Skochinsky A.A. Institute of Mining, Edition 182, 1973, pp. 41-43.

5 Temporary instructions for the establishment in the mines of Kuzbass sections of the seams, dangerous and non-hazardous by sudden outbursts of coal and gas. - Kemerovo: CSTI Kemerovo Sovnarkom, 1961, 25 p.

6 Antonov A.A. *Prognoz i predotvrashhenie vnezapnyh vybrosov uglja i gaza pri vskrytii moshhnyh pologih plastov Karagandinskogo bassejna* (Forecast and prevention of sudden outbursts of coal and gas at the opening of powerful flat beds of the Karaganda basin). Diss. for the academic degree of Cand. tech. sciences. - Karaganda: 1987, 225 p.

7 Rules of technical operation of coal mines. - M.: Ugletechizdat, 1941-1946, 308 p.

8 Guidelines for the design of coal mine ventilation. - Almaty, 1997, 258 p.

A Conceptual Model for Big Data-driven Asset Integrity Management for Underground Coal Mines based on Internet of Things

Ming Yang, Zinetullina A.
(School of Engineering, Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan)

Kazakhstan has Central Asia's largest recoverable coal reserves. The government claims that safety must always be the highest priority during underground coal mining. The advancement of mechanical and intelligent technology in coal mining leads to the reduction of labor and accidents and increase of production efficiency in underground coal mines. To continue improving underground coal mine safety and create a safer working environment for operators, the Internet of Things (IoT) technology may facilitate the collection and organization of safety-related data, e.g., condition monitoring data, process variable data, for subsequent data analysis for better asset integrity management. This paper presents a conceptual framework for big data-driven asset integrity management approach based on IoT technology. It describes the development of the framework including its structure, elements, and strategies. The paper explores the opportunities and discuss the fitness and strength of adopting IoT, big data, and data mining techniques in improving asset integrity management, including optimization of operational risk, identification of maintenance tasks and intervals, remnant life, and etc. The results achieved from this study provide important implications for research in the relevant area.

Keywords: Asset integrity management; Coal mining; Safety; Condition monitoring.

1. Introduction

Underground coal mining is considered as one of the most hazardous and risky industries in the world. Sari (2009) has claimed that employees in this industry are facing high fatality risk or being imposed on heavy non-fatal injury or death. According to the statistical data of 2012, Kazakhstan accounts for 116.4 million tons of mined coal reserves which are 1.48% of the world shares in coal extraction reserves (Makarov et al., 2016). In Kazakhstan, 177 accidents were accounted in 2015, among which 20 accidents resulted in fatality and 67 led to serious injuries (Kopylova, 2016). The most tremendous accident occurred in Karaganda in 2015, where as a result of an accident in the underground coal mine 262 people were seriously injured, and 43 people were dead (Kopylova, 2016). Her paper has identified seven major hazards faced by the coal mining industry in Kazakhstan (Kopylova, 2016):

(1) Increased risk of roof or walls falling with the enhanced implementation of the blasting techniques for drivage and increasing the depth of the coal mining operations;
(2) Unsafe act due to the lack of proper supervision and low qualifications of personnel;
(3) Intense toxic gas release;
(4) Poor personal protection respiratory devices;
(5) No thermotactic personal protection apparel;
(6) Lack of modern automated approaches for coal mining;
(7) Lack of water stemming approach for boreholes during the blasting operations;
(8) Increased dust creation during operations, especially as a result of blasting.

Tripathy and Kumar Ala (2018) have categorized 172 hazardous events associated with underground coal mines into 6 hazard groups, which includes:

(1) Geo-mechanical (ground movement);
(2) Mechanical (rope haulage system. Belt conveyor system, load haul dumper);
(3) Chemical (shot firing and blasting);
(4) Electrical (electricity);
(5) Geo-chemical (dust, gas, and other combustible materials); and
(6) Environmental (inundation).

The Mechanical and Electrical hazard groups are more manageable by operators compared to the ground movement. Apart from this, Kudryavcev et al. (2015) lists 7 main reasons and types of accidents happening in the coal mine in Karaganda district (Table 1). According to Kudryavcev, one third of these accidents occurred during the inspections and maintenance works on the rotating equipment. The possible reason is the constrained space in mines and inability to cover all the rotating parts of machines and mechanisms. All the above supports the needs and importance of developing an effective asset integrity management program for underground coal mines.

This paper aims to propose a conceptual framework for the development of data-driven asset integrity management approach for underground coal mines. Industry 4.0 (process digitalization and smart production) is an emerging concept in mining industries. The proposed model would unlock the potential for safe and sustainable production in mining industries.

Table 1 – Reason and type of accidents in Karaganda district (Kudryavcev, 2015)

Reasons and types of accidents	Average percentage of accidents	Average percentage of suffered people
Rotating equipment	29.81%	13.36%
Falling of roof and walls of the mine	25.61%	12.07%
Falling of people from the height	13.46%	5.60%
Falling of objects from the height	12.50%	5.60%
Mine transport accidents	8.65%	3.88%
Toxic gas release	3.85%	4.74%
Methane explosion	2.88%	53.45%
Other	2.88%	1.29%
Total	100%	100%

The rest of the paper is structured as follows. Section 2 introduces the basics of asset integrity management. In Section 3, the proposed conceptual model is presented. Section 4 discusses how to implement the proposed model. Section 5 concludes the paper.

2. Asset integrity management

Asset integrity management (AIM) is through systematic implementation of activities including testing and inspection, maintenance and repair, quality assurance procedure enforcement and training, to ensure the containment of hazardous material and the high availability of critical safety or utility systems during operation. AIM helps to obtain:

- Reports and data from initial and ongoing inspections and testing that verify equipment is fabricated, installed, and operated in a fit-for-service mode.
- A systematic way to perform maintenance and repair work, and to control the materials required by these activities.
- A quality assurance or risk management program that helps to prevent equipment failures.

A key element in AIM is Inspection and Maintenance (IM). Many studies have been conducted on how to achieve optimized IM strategies by utilizing mathematical models (Barata et al., 2002; Gang and Deshmukh, 2006; Goel et al., 2003; Rathayake RMC, 2012). With According to Khan et al. (2016), the IM strategies have gone through the following five stages:

(1) Breakdown maintenance in the 1940s: equipment needs to be broken down and is unusable during maintenance.
(2) Preventive maintenance based on detection of degraded components in the 1960s: degraded components are identified and replaced.
(3) Reliability based maintenance in the 1970s-1980s: reliability models are utilized to support optimization of IM frequencies.
(4) Reliability based design and preventive maintenance based on mathematical modeling in the 1990s: quantitative models are used to determine IM intervals according to target reliability.
(5) Risk-based design and preventative maintenance in the 2000s: Quantitative risk assessment is performed at design and operational stage to support IM strategies determination.

Khan et al. (2016) have proposed a conceptual framework for real-time monitoring and maintenance and claimed that it would be the next generation of IM approach. In this approach, dynamic risk assessment (DRA) is conducted to support IM planning based on real-time condition monitoring (CM) data. This approach is a way forward with the advancement of process digitalization. However, a bigger step forward could be achieved if other advanced technologies such as the Internet of Things (IoT), big data, cloud computing, smart equipment, and cyber-physical systems (CPS) are applied and integrated in the asset integrity management framework. With the progression of Industry 4.0, one of the major trends in production system, the CM and DRA based AIM could possibly be further enhanced to a higher level to ensure process safety and improve production efficiency.

Gobbo Junior et al. (2018) have conducted a study on identifying the links and non-links between process safety and Industry 4.0. As one of the conclusions of their study, new research directions could emerge from these non-links, such as, cloud computing, data mining, information technology, internet of things, radio-frequency identification (RFID), and CPS. This paper aims to propose a conceptual framework for a new generation of AIM approach that incorporates the above-mentioned technologies under the umbrella of IoT to enhance safety and production efficiency during the process of Industry 4.0 of underground coal mines.

3. The proposed conceptual framework: design and technical features

Figure 1 presents the proposed conceptual framework. Each of the main elements of the proposed model will be discussed in the following sections.

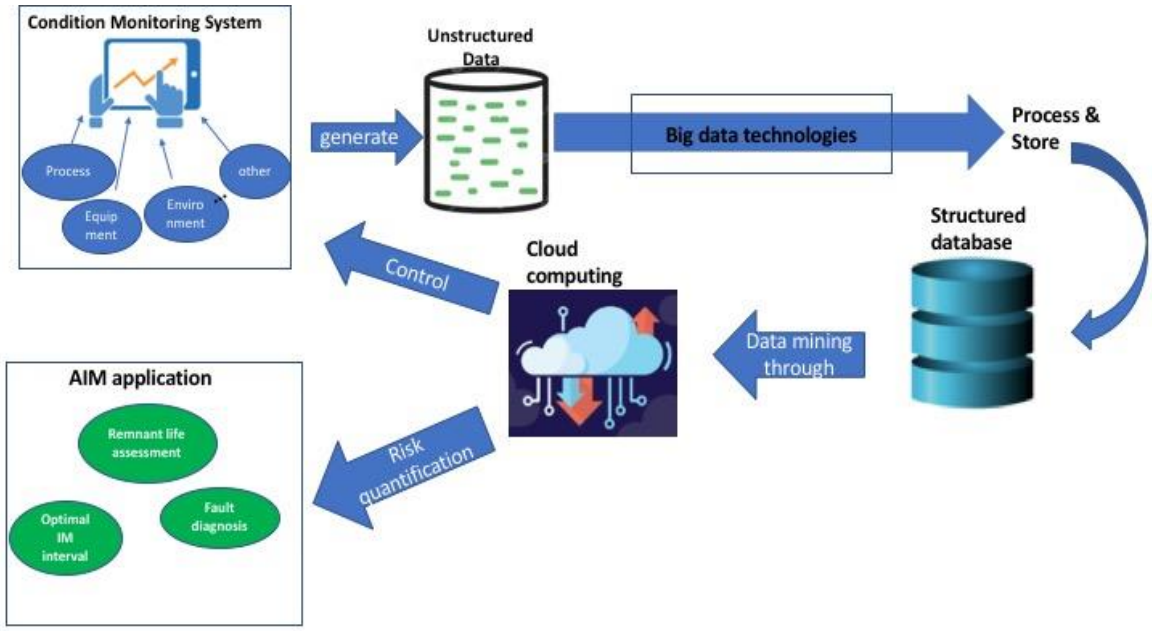


Figure 1 – The proposed conceptual framework

3.1 Condition monitoring data collection

Data pertaining to progressive defects in equipment, deviations in process operation, variations of environmental factors, and others need to be collected through multiple sensors. The data related to mining operations have the following features (Wu et al., 2019):

- Spatial dispersion: different types of mining equipment are installed in large underground space, such as roadways, chambers and longwall faces.
- Diversity: varieties types of data coming from the monitoring of underground working environment (e.g., temperature, humidity, smoke, wind speed, mining stress, groundwater activity, geological structure) and auxiliary data.
- Dynamic variation: CM data changes in real time. Using representative data within a time slot is impossible due to existence of multiple influencing factors.

3.2 Data processing and storage

Yuan (2017) has discussed the pros and cons of different data acquisition, transmission, and storage tools in the context of coal mining. The literature review presented in the paper concludes that internet of things (IoT) can overcome the weakness of the existing approaches. IoT can automatically identify, locate, track and monitor process systems in real-time. This large network is comprised of a large number of sensors, signal frequency labels, cameras and signal recognizers (We et al., 2019). The big data collection technologies (e.g., online data filing) enable multiple data collection and integration of heterogeneous data; while the big data storage technologies use a big data architecture (e.g., Spark, Yarn) to enable the distributed storage of structured data with the functions of full data lifecycle management, data backup and recovery (Wang et al., 2018).

3.3 Data mining for risk quantification and monitoring control

Multiple anomalies exist in the data collected and stored from the previous step. This step intends to extract the abnormal data from the normal operation data. Statistical classification approaches are applied for this purpose. Machine learning approaches can be used to perform the risk-based inspection screen assessment to identify the safety critical equipment (Rachman and Ratnayake, 2019). For the identified equipment, quantitative risk assessment will be conducted. More research work is needed to investigate how machine

learning approaches can be applied to generate most possible incident scenarios (e.g., cracking with pressure, temperature, vibration and flowrate; corrosion with pressure, temperature, vibration and flowrate) and estimate their joint probabilities. The probability of failure (PoF) data could be generated through Monte Carlo simulation. Figure 2 gives an example of how the joint PoF can be estimated.

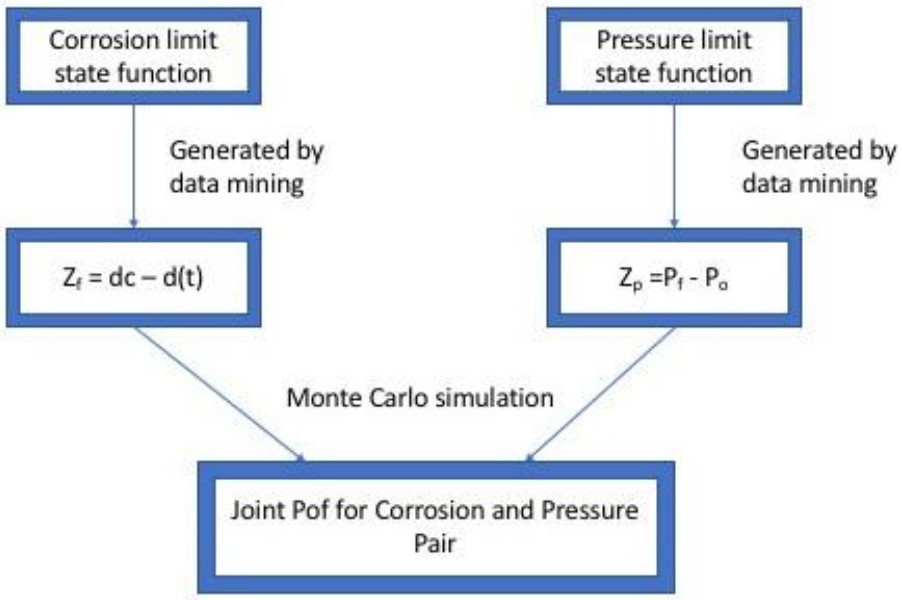


Figure 2 – An example of steps for joint probability of failure estimation (Khan et al. 2016a)

Consequence of failure (CoF) can be estimated by historical data. Loss function can also be used to estimate the real-time loss due to process deviations and asset defect condition (Khan et al., 2016b). The parameters of these loss functions can be learned from historical data. Risk is estimated by the product of PoF and CoF.

3.4 AIM application

The estimated risk can be applied to support the development of IM strategy and quantify the remnant life of each equipment. For instance, the inspection interval can be optimized based on the identifying the time where the IM cost is minimized subject to an acceptable risk level.

4. The application of the framework

The application of the proposed framework needs to be implemented through different layers (Figure 3) under the defined scope of AIM, which include:

- Hardware and software layer: Hardware may consist of the host server, data and its backup clusters, computer room. Software systems are comprised of data management, data storage, operating systems. It provides technical support for data collection and transmission.
- Data sensing layer: the function of this layer is to collect CM data for underground coal mines in real-time manner. It needs the devices such as sensors, positioning equipment, communication equipment, RFID tags. The sensing devices are targeted for equipment, process, environment, and personnel.
- Data transmission layer: aims to transmit the data to the process and storage units. Considering the harsh environment of underground coal mines, it is recommended to

use wireless sensor networks (WSNs); because the wired network would be difficult to design its layout, install, and maintain good performance (Wu et al., 2019).

- Data storage and process layer: in the layer, the received data are cleaned, reduced, integrated, transformed and stored for standardization purpose. It constructs the big data database and knowledge base.
- Data extraction and analysis layer: statistical classification techniques and other advanced machine learning approaches are used to classify abnormal data, generate incident scenarios, and quantify operational risks. Bayesian network-based risk models are recommended to deal with inter-dependent influencing factors is PoF and CoF calculations.
- Application and implementation layer: apply the quantified risk to support any decision-making in asset integrity management. The achieved IM strategies and tasks need to comply with applicable standards on the base design.

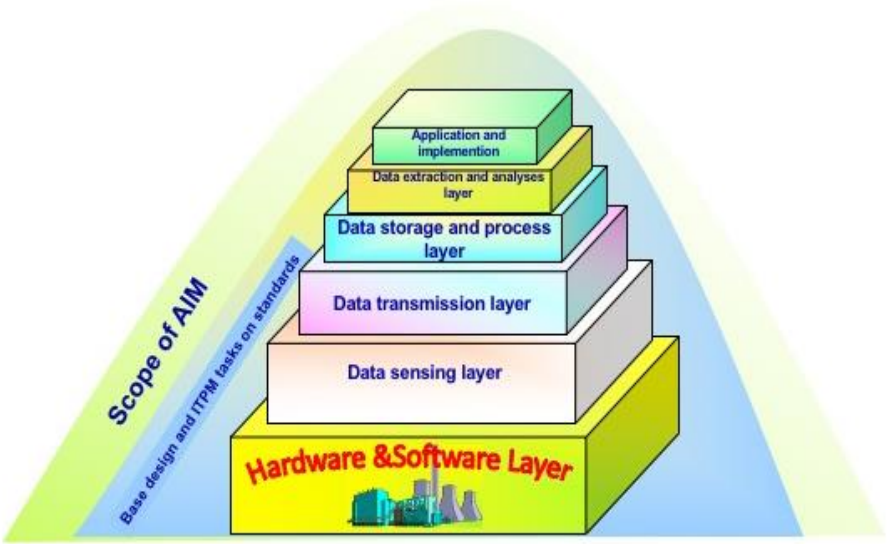


Figure 3 –Technical layers of CM-based AIM

5. Conclusions

As part of the trend of Industry 4.0, this paper has proposed a conceptual framework to the development of data-driven AIM system based on IoT for underground coal mines. Its main components are briefly described. The proposed framework is a generic model which can be applied to other process industries as well. Extensive studies are needed to identify specific engineering solutions to its implementation. Special effort should be devoted to the development of machine learning techniques for CM data extraction and analysis since there is very limited work in the existing literature. The successful implementation of the proposed framework needs a multiple disciplinary team consists of researchers and engineers from mining, process safety, electric, data sciences, and computer science backgrounds.

References

1 Barata, J., Soares, CG, Marsequerra M, Zio, E. (2002). Simulation modeling of repairable multi-component deteriorating systems for “on condition” maintenance optimization. Reliability Engineering and System Safety, 76, 255-264.

2 Gang, A. and Deshmukh, SG. (2006). Maintenance management: literature review and directions. Journal of Quality Maintenance Engineering, 12, 205-238.

3 Goel HD, Grievink J., Weijinen, MPC. Integrated optimal reliable design, production and maintenance planning for multipurpose process plants. Computers and Chemical Engineering, 27, 1543-1555.
4 Gobbo Junior, J. A., Busso, C. M., and Gobbo, S.C.O. Making the links among environmental protection, process safety, and industry 4.0. (2018). Process Safety and Environmental Protection, 117, 372-382.
5 Khan, F., Thodi, P., Imtiaz, S. and Abbassi, R. (2016). Real-time monitoring and management of offshore process system integrity. Current Opinion in Chemical Engineering, 14, 61-71.
6 Khan, F., Wang, H.Z. and Yang, M. (2016b). Application of loss functions in process economic risk assessment. Chemical Engineering Research and Design, 111, 371-386.
7 Kopylova, A. V. (2016). Safety, traumatism and occputational diseases in the mining and metallurgical industry of the Republic of Kazakhstan, *ISSN 0236-1493© Дизайн книги. Издательство «Горная книга», 2016*, 23.
8 Кудрявцев, С. С., Емелин, П. В., Кудрявцева, Е. С., & Емелина, Н. К. (2015). Анализ причин производственного травматизма на шахтах Карагандинского угольного бассейна. *100-летию со дня рождения академика АС Сагинова посвящается*, 55.
9 Rachman, A. and Ratnayake, R.M. C. (2019). Machine learning approach for risk-based inspection screening assessment. Reliability Engineering and System Safety, 185, 518-532.
10 Ratnayake RMC. (2012). A decision model for executing plant strategy: maintaining the technical integrity of petroleum flowlines. International Journal of Decision Science and Risk Management, 4, 1-24.
11 Sari, M., Selcuk, A. S., Karpuz, C., & Duzgun, H. B. (2009). Stochastic modeling of accident risks associated with an underground coal mine in Turkey. Safety Science, 47(1), 78-87.
12 Ttripathy, D. P. and Kumar Ala, C. (2018). Identification of safety hazards in Indian underground coal mines. Journal of Sustainable Mining, 17, 175-183.
13 Wu, Y.Q., Chen, M.M., Wang, K. and Fu, G. (2019). A dynamic information platform for underground coal mine safety based on internet of things. Safety Science, 113, 9-18.
14 Yuan, L. (2017). Framework and key technologies of internet of things for precision coal mining. Indus. Minc. Automat, 43 (10), 1-7.

Оптимизация работы горно-транспортных комплексов циклично-поточного действия с применением методов моделирования

Адилханова Ж.А., Бояндинова А.А.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ИГД им. Д.А. Кунаева», г. Алматы, Казахстан)

В статье предлагается методическое обеспечение оптимизации работы экскаваторно-автомобильно-конвейерного комплекса с применением методов моделирования, реализация которого позволит обеспечить высокую степень достоверности получаемых результатов и чувствительности к изменению рассматриваемых параметров и факторов, тем самым увеличивая эффективность и обоснованность проектных управленческих решений.

Ключевые слова: оптимизация, корпоративное управление, планирование, моделирование, экскаваторно-автомобильно-конвейерный.

На карьерах стран СНГ, а также ряда зарубежных стран всё возрастающее значение приобретает конвейерный транспорт. На глубоких карьерах со сложными геологическими условиями конвейерный транспорт может быть эффективно использован в сочетании с другими видами транспорта цикличного действия. Для выполнения заданных объемов работ с использованием таких видов комбинированного транспорта необходимо решить ряд задач по обеспечению слаженной, бесперебойной и эффективной работы сочетаемых видов транспорта.

В настоящее время на горнодобывающих предприятиях с применением экскаваторно-автомобильно-конвейерного комплекса зачастую очень слабо развиты либо полностью отсутствуют автоматизированные системы, позволяющие осуществлять качественную оптимизацию и управление работой горно-транспортной системы карьера. Отсутствует инструмент оперативной качественной оценки технического состояния и имеющегося потенциала существующего горно-транспортного комплекса. Все вышеотмеченное негативно влияет на оперативность, обоснованность и эффективность принимаемых управленческих решений. Внедрение систем оптимизации работы геосистем с использованием конвейерного транспорта с применением методов имитационного моделирования на основе достижений современных компьютерных технологий и технических средств позволит успешно решить эти сложные вопросы.

Методам оптимизации работы горно-транспортных комплексов посвящено множество трудов. На основе разработанной в ИГД УрО РАН имитационной модели функционирования автомобильно-конвейерно-железнодорожного транспорта установлено, что несовместные простои элементов системы могут составлять до 37–42% календарного времени [1]. При существующем уровне развития техники, технологии, организации открытых горных работ значительное сокращение непроизводительных простоев затруднено. Вместе с тем, потери производительности, связанные с отсутствием горной массы на складе комплекса перегрузки с конвейерного на железнодорожный транспорт (до 7,8%) и отсутствием места на складе (до 5,5%), могут быть сведены к минимуму за счет управляющих воздействий на режим отгрузки горной массы со склада. В связи с этим, основным критерием оптимизации на этапе оперативного управления рекомендуется считать минимизацию простоев оборудования при соблюдении ограничений на сменные (суточные) планы и качество выходного рудопотока. Общепризнанно, что методы оптимизации работы горно-транспортного комплекса с использованием теории имитационного моделирования и средств автоматизированного планирования и проектирования в наибольшей степени отвечают современным требованиям производства открытых горных работ, поскольку позволяют повысить качество проектов и планов, резко сократить время и трудозатраты на их

разработку, оперативный пересмотр и корректировку технических и технологических решений.

Модели разрабатываются на основе теоретических законов и принципов, а также четких знаний о порядке и последовательности производимых операций при функционировании объекта изучения и, таким образом, представляют собой детальное описание систем [2]. Уровень детализации такого объекта определяется необходимой степенью достоверности получаемых результатов. Полученное логико-статистическое описание может быть исследовано в ходе проведения экспериментов на ЭВМ и, следовательно, является лабораторной версией реального объекта.

Основными принципами моделирования работы экскаваторно-автомобильно-конвейерного комплекса являются нацеленность на рациональное соотношение горного и транспортного оборудования и равномерность загрузки входящих в горно-транспортную систему карьера отдельных единиц оборудования в единицу времени работы. Рабочий парк погрузочного и транспортного оборудования должен быть соотносим по таким показателям, как: количество экскаваторов и автосамосвалов, емкости ковша экскаватора и кузова машины, производительности дробильной установки и конвейера и т.п.

Достоверность результатов имитационного моделирования работы горно-транспортного комплекса во многом зависит от точности моделирования движения транспорта цикличного действия. Данное условие является одной из основных характеристик, определяющих адекватность исследований горно-транспортной системы карьеров на имитационной модели. Особое внимание уделяется воспроизведению элементов движения автосамосвалов: разгон, движение на постоянной скорости, торможение. Это связано в первую очередь с тем, что процесс транспортирования груженного горной массой транспорта в пункт разгрузки и обратное перемещение порожнего транспорта к пунктам погрузки в технологическом процессе занимает значительную долю времени [3]. Кроме того, скорость и время движения транспортных средств являются важнейшими эксплуатационными показателями процесса горно-транспортных работ, определяющими характер движения по отдельным участкам транспортных коммуникаций и время полного оборота. Вычисление скорости движения автосамосвала на участках трассы производится согласно тяговым характеристикам машины, а также с учетом внешних условий: параметры, профиль и качество покрытия автотрассы, вес перевозимой горной массы и т.п. В тяговых расчетах, при вычислении скорости движения и расходе топлива автосамосвалами, учитывается их техническое состояние через коэффициент полезного действия (КПД) двигателей. Показателем качества покрытия автотрасс является удельное сопротивление качению [4].

Основной характеристикой непосредственно самого процесса выемочно-погрузочных работ является длительность обслуживания транспортных средств (погрузки-разгрузки), характеризуемая математическим ожиданием, дисперсией и функцией распределения [4]. Описание выемочно-погрузочных работ на основе статистических оценок позволяет достаточно точно моделировать исследуемый процесс на основе численных оценок продолжительности процесса выемочно-погрузочных работ, вполне приемлемых для использования при имитационном моделировании.

Укрупненный алгоритм имитационного моделирования работы экскаваторно-автомобильно-конвейерного комплекса представлен на рисунке 1. Моделирование осуществляется на основе разбиения всего рассматриваемого периода на технологически стабильные периоды (ТСП).

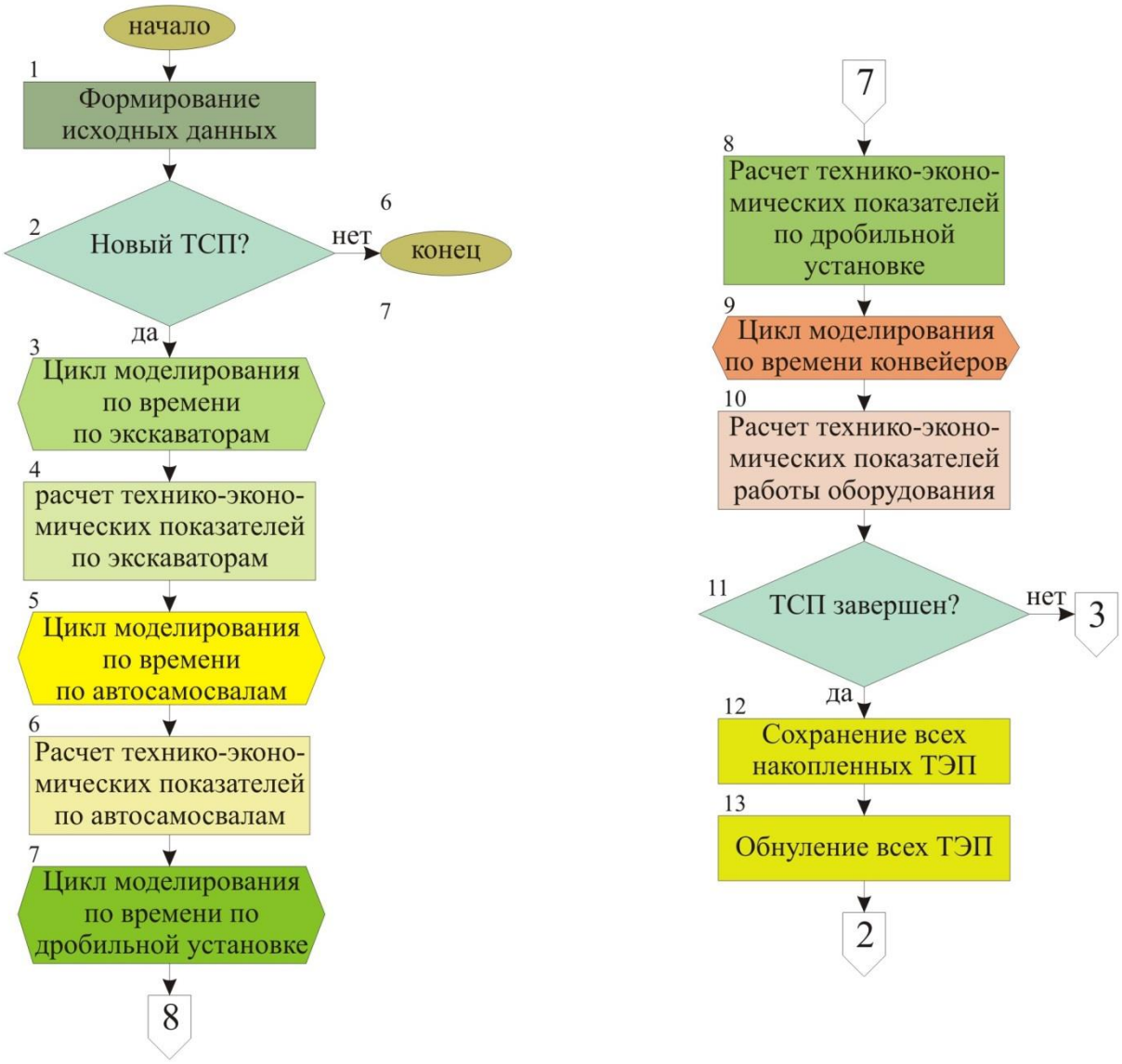


Рисунок 1 – Укрупненный алгоритм имитационного моделирования работы экскаваторно-автомобильно-конвейерного комплекса

Для моделирования работы горно-транспортного комплекса в качестве исходных данных используется нормативно-справочная информация по моделям горно-транспортного оборудования и их технико-экономические показатели, фактические технико-технологические параметры горно-транспортного оборудования, дробильных установок и автотрассы, а также плановые показатели по объемам горно-транспортных работ. Помимо этого, по каждому технологически стабильному периоду вводятся или импортируются основные технологические показатели: производительность горно-транспортного комплекса, продолжительность технологически стабильного периода, количество экскаваторов, находящихся в работе, а также объемы работ по руде, вскрыше и горной массе в целом по каждому экскаватору, выполняемые в текущем технологически стабильном периоде. Далее с учетом указанных показателей, а также содержания полезного компонента в руде и расстановки горного оборудования в карьерном пространстве осуществляется подбор и расстановка необходимого количества автосамосвалов, достаточного для обеспечения вывоза запланированной производительности горно-транспортного комплекса, определяется режим работы конвейеров и дробильных установок. В рамках каждого ТСП осуществляется моделирование работы экскаваторов, автосамосвалов, дробильных установок и

конвейеров. В процессе моделирования работы осуществляется строгий и полный учет порядка и последовательности всех операций имитируемого процесса, накапливается информация, характеризующая работу системы в целом. Это позволяет устанавливать качественное и количественное влияние каждого из элементов системы на конечные результаты ее функционирования, что, в свою очередь, обеспечивает возможность адекватного исследования реакции системы на воздействия факторов организационного, технического, технологического и экономического плана, изучать энергоемкость процессов, комплексно решать проблемы экологически эффективной организации горно-транспортных работ.

Результатами моделирования являются: экономические и технологические показатели функционирования горно-транспортного комплекса по каждому технологически стабильному периоду для каждого его звена, а также по автотрассе, пунктам погрузки, разгрузки и перегрузки. Таким образом, накапливаются статистические данные о производительности технологического оборудования, расходе топлива и электроэнергии, износе шин и конвейерного полотна, степени загруженности горного, транспортного оборудования и транспортных коммуникаций, эксплуатационных затратах, затратах на оборудование в состоянии работы и простоя и др.

В рамках каждого ТСП полученный вариант работы комплекса проверяется на соответствие критериям оптимизации геосистемы с автомобильно-конвейерным транспортом. В случае соответствия условию, что производительность комплекса в рассматриваемом варианте максимальна, а удельные текущие затраты и прочие простои минимальны, то вариант признается оптимальным.

После того, как осуществлено моделирование всех технологически стабильных периодов и по каждому из них определены оптимальные варианты функционирования комплекса, происходит расчет общей продолжительности работ и производительности горно-транспортного комплекса:

$$C_{y}^{общ} = C_{y}^{ТСП_i} + C_{y.}^{ТСП_{i+1}} + \ldots + C_{y.}^{ТСП_N}, \text{ тг/м}^3, \quad (1)$$

$$П_{общ} = П_{ТСП_i} + П_{ТСП_{i+1}} + \ldots + П_{ТСП_N}, \text{ м}^3,$$

где:

$C_{y.}^{ТСП_i}$ - удельные текущие затраты по горно-транспортному комплексу в *i*-ый технологически стабильный период, тг/м^3;

$C_{y.}^{общ}$ - удельные текущие затраты по горно-транспортному комплексу по оптимальным технологически стабильным периодам, тг/м^3;

$П_{ТСП_i}$ - оптимальная производительность горно-транспортного комплекса в *i*-ый технологически стабильный период, м^3;

$П_{общ}$ - общая производительность горно-транспортного комплекса по оптимальным технологически стабильным периодам, м^3.

После этого осуществляется расчет технико-экономических показателей работы либо простоя горно-транспортного комплекса в целом. В конечном итоге, рассчитываются затраты на выемку, транспортирование и складирование горной массы. На основе полученных результатов обеспечивается возможность полномасштабного технико-экономического анализа работы системы в целом и ее звеньев и элементов в

отдельности. На базе технико-экономического анализа осуществляется оптимизация работы горно-транспортного комплекса.

Таким образом, разработанное методическое обеспечение оптимизации работы экскаваторно-автомобильно-конвейерного комплекса с применением методов моделирования позволяет определять необходимое количество единиц оборудования и их производительность, достаточные для выполнения плановых объемов, и является мощным инструментом по постоянному выявлению резервов повышения эффективности производства за счет улучшения использования и совершенствования организации работы основного технологического оборудования.

Применение предлагаемого методического обеспечения оптимизации горно-транспортных комплексов циклично-поточного действия с использованием методов моделирования предоставляет возможность комплексного учета существенно большего количества факторов, влияющих на эффективность функционирования горно-транспортной системы, значительно снижается нагрузка на персонал производственно-диспетчерской службы, повышается достоверность и оперативность получаемой информации, что сказывается на высокой обоснованности принятия управленческих решений. За счет качественного корпоративного планирования, возможности оперативной корректировки планов в случаях непредвиденных ситуаций и рациональной организации взаимодействия оборудования система обеспечивает уменьшение себестоимости вывоза горной массы и соответственно повышение эффективности эксплуатации горно-транспортного комплекса.

Источники

1 Столяров В.Ф. Проблема циклично-поточной технологии глубоких карьеров. – Екатеринбург: Уро РАН, 2004. – 232 с.
2 Бусленко Н.П. Моделирование сложных систем. – М., 1978. – 399 с.
3 Адилханова Ж.А. Аспекты имитационного моделирования работы геосистем с автомобильно-конвейерным транспортом // «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых»: Материалы VII Междунар. науч. школы молодых ученых и специалистов (15-19 ноября 2010, г. Москва, Россия). – Москва: ИПКОН РАН, 2010. – С. 24-28.
4 Галиев С.Ж., Ахмедов Д.Ш., Татишев Е.Н., Жусупов К.К., Бояндинова А.А., Джаксыбаев А.Х. Технологии автоматизированного управления геотехническими комплексами в области открытых горных работ. – Алматы, 2004. – 250 с.

Система разработки подэтажного обрушения с послойным торцовым выпуском руды под породным (рудным) навалом

Ананин А.И., Мусурманкулов С.А., Куйдина А.С.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск, Казахстан)

Рассмотрены вопросы совершенства технологии подземной разработки при переходе от открытых горных работ к подземным работам. Приведены технологические схемы отработки системой подэтажного обрушения.

Ключевые слова: система разработки, создание породной и рудной подушки, порядок выемки, повышения безопасности горных работ, исключение подкарьерных целиков.

При комбинированной схеме отработки рудных месторождений остро стоит вопрос по переходу от открытых к подземным горным работам. Обычно в переходной зоне оставляют рудный целик, который в последствии не отрабатывается. На примере отработки Секисовского золоторудного месторождения на подземных работах предложено применить систему разработки подэтажного обрушения с послойным торцовым выпуском руды под породным (рудным) навалом.

Для выбора систем разработки выполнен морфологический анализ рудной зоны по углам падения и мощности рудных тел и анализ горнотехнических, горно-технологических условий отработки.

Секисовское месторождение характеризуется разнообразием залегания рудных тел, представленных маломощными (0,8-3,5 м), средней мощности (3,0-10 м) и мощными (10-20 м и более) с углами падения 55-85°. Средневзвешенная мощность и угол падения рудной зоны месторождения по отношению ко всем запасам составляет соответственно 16 м и 70°. Руды и вмещающие породы являются весьма устойчивыми и среднеустойчивыми с средней крепости по М.М. Протодьяконову f = 8-12. Зона оруденения представлена средне трещиноватым массивом и характеризуется как породы в основном I-II категории (устойчивым и средней устойчивости).

В результате анализа горно-геологических факторов при подземной отработке Секисовского месторождения по проекту были приняты следующие классы систем разработки:

– подэтажно-камерной система разработки с малопрочной закладкой и оставлением временных целиков при отработке мощных участков рудных тел;

– подэтажно-камерной система разработки с закладкой (порода из проходческих забоев) и оставлением временных целиков при отработке мощных участков рудных тел;

– система подэтажного обрушения с послойным торцовым выпуском руды при отработке участков средней мощности и мощных рудных тел;

– система разработки с магазинированием руды при отработке участков средней мощности и маломощных рудных тел;

– подэтажно-камерная система разработки с оставлением барьерных межэтажных целиков.

Основные технико-экономические показатели принятых систем разработки приведены в таблице 1.

Как показывает опыт применение принятых вариантов систем при переходе с открытых горных работ на подземные предполагает оставление постоянных подкарьерных рудных целиков.

Таблица 1 – Технико-экономические показатели по системам разработки

Наименование показателей	Ед. изм.	Подэтажно-камерная система разработки с малопрочной закладкой	Система подэтажного обрушения с послойным торцевым выпуском руды		Система разработки с магазинированием руды	Подэтажно-камерная система с породной закладкой	Подэтажно-камерная система с оставлением барьерных межэтажных целиков
			камеры по простиранию	камеры вкрест простирания			
Угол падения	град.	55-80	55-80	55-80	65-90	55-80	55-85
Плотность руды	т/м^3	2,83	2,83	2,83	2,83	2,83	2,83
Плотность породы	т/м^3	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Коэффициент крепости руды и породы	*f*	8-12	8-12	8-12	8-12	8-12	8-12
Мощность рудных тел	м	3,5-20	3,5-10	10-20	0,8-3,5	3,5-20	10-30
Категория устойчивости пород		устойчивые, средней устойчивости	устойчивые, средней устойчивости		устойчивые, средней устойчивости	устойчивые, средней устойчивости	устойчивые, средней устойчивости
Удельный объем подготовительно-нарезных работ на1000 т. руды	м^3	152,6	115,5	81,4	101,6	70,3	128,5
Потери руды	%	5,6	8,7	7,2	7,2	6,5	6,5
Разубоживание руды	%	20,8	22,5	21,2	30,5	22,8	18,5
Производительность по системе	м^3/ч.см.	11,8	15,5	18,5	3,7	5,6/7,3	11,8

В свою очередь за время стояния подкарьерные целики также до некоторой степени разрушаются, что значительно осложняет работы по их извлечению при увеличенных потерях и разубоживаниях руды.

Кроме того, на переходной зоне с открытых горных работ на подземные отработка подкарьерных рудных целиков сопряжена с технологическими трудностями, (увеличение объема подготовительных выработок, сложности проведения буровых работ и др.) и повышенной опасностью.

Создание искусственного целика на дне карьера из бетонной закладки также не обеспечивает требуемую безопасность и имеет склонность разрушению его в долгосрочном периоде стояния.

На основании анализа принятых систем и изучения горнотехнических условий отработки Секисовского месторождения институтом «ВНИИцветмет» был разработан комбинированная схема отработки руды с системами разработки подэтажного обрушения с послойным торцовым выпуском руды под предохранительным породным (рудным) навалом при переходе от открытых горных работ на подземные без оставления постоянных подкарьерных рудных целиков.

Рекомендованная схема наиболее благоприятна при переходе с открытых работ на подземные, т.к. обеспечивается:

– безопасное ведение очистных работ в переходной зоне от открытых горных работ к подземным;

– исключение воздушного удара в горных выработках при самообрушении вмещающих пород висячего бока;

– исключение аэродинамической связи подземных горных работ с поверхностью;

– простота подготовки подэтажей с минимальными объемами подготовительно-нарезных работ;

– исключение подкарьерных целиков;

– минимальное количество стадий очистной выемки, их однотипность и четкая повторяемость;

– сокращение потерь и разубоживания руды;

– благоприятные условия для работы самоходного оборудования.

При комбинированной разработке принято после отработки верхней части месторождения карьером перейти на подземную отработку системой подэтажного обрушения с торцовым выпуском руды под рудным или породным навалом (подушкой).

Сущность данной комбинированной технологии заключается в создании над рудным массивом породной и рудной подушки на дне отработанного карьера. Предохранительную породную подушку создают путем отсыпки дно карьера отвальными породами высотой равной высоте подэтажа, а рудную подушку – путем отбойки взрывными зарядами запасов подэтажа или пород висячего бока со следующей маганизированием их над рудым массивом нижнего подэтажа. Этаж разделяется на подэтажи высотой 20 м. Отработка запасов подэтажей ведут сверху вниз последовательно отступающем порядке. Отбитую руду выпускают под прикрытием породной и рудной подушки на почву выпускной выработки с использованием самоходного оборудования.

Основные технико-экономические показатели рекомендуемой системы разработки с рудной и породной подушкой приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Технико-экономические показатели по рекомендуемым системам разработки

Наименование	Угол падения, град.	Мощность рудных тел, м	Крепость, *f*	Удельный объем ГПР на1000 т. руды, $м^3$	Потери, %	Разубоживание , %	Производительность по системе, $м^3$/ч.см.
Система подэтажного обрушения с послойным торцовым выпуском руды с оставлением породной подушки	55-80	10-30	8-12	115,5	6,9	21,2	19,8
Система подэтажного обрушения с послойным торцовым выпуском руды с оставлением рудной подушки	55-80	10-30	8-12	105,3	6,5	19,5	17,7

На рисунке 1 показана принципиальная схема заполнения дна карьера породой и отработки целика-потолочины системой подэтажного обрушения с послойным торцевым выпуском руды.

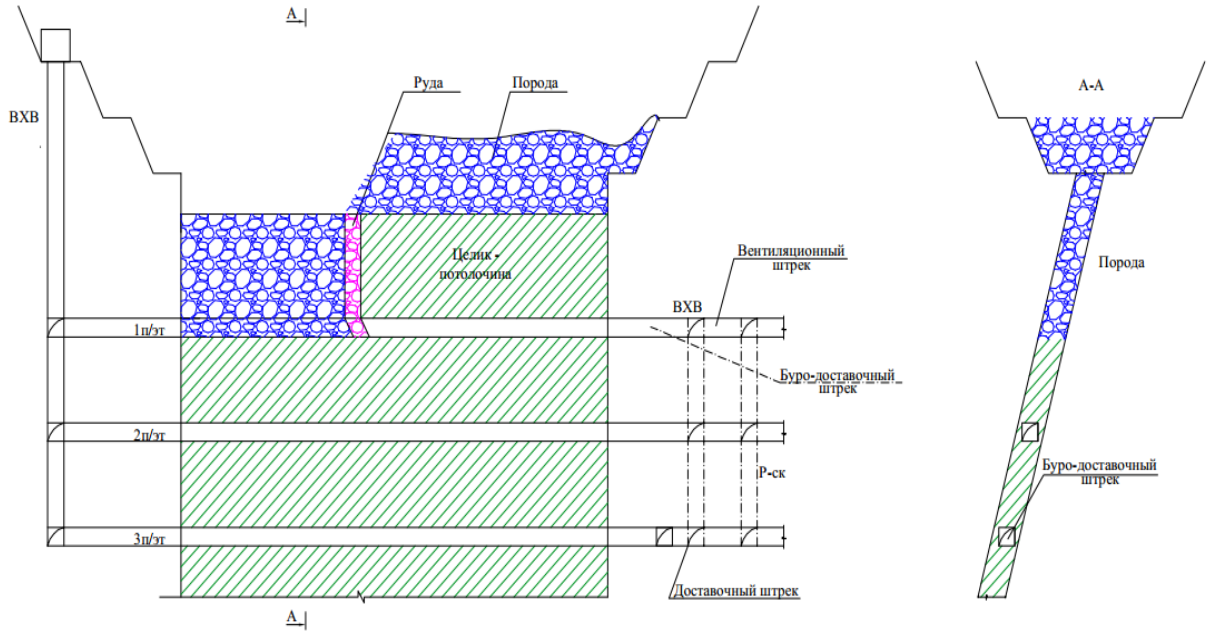


Рисунок 1 – Принципиальная схема заполнения дна карьера породой и отработки целика-потолочины системой подэтажного обрушения с послойным торцевым выпуском руды

На рисунках 2 и 3 показан порядок отработки рудного тела системой подэтажного обрушения с послойным торцовым выпуском руды под рудной и породной подушкой с расположением камер по простиранию и вкрест простирания.

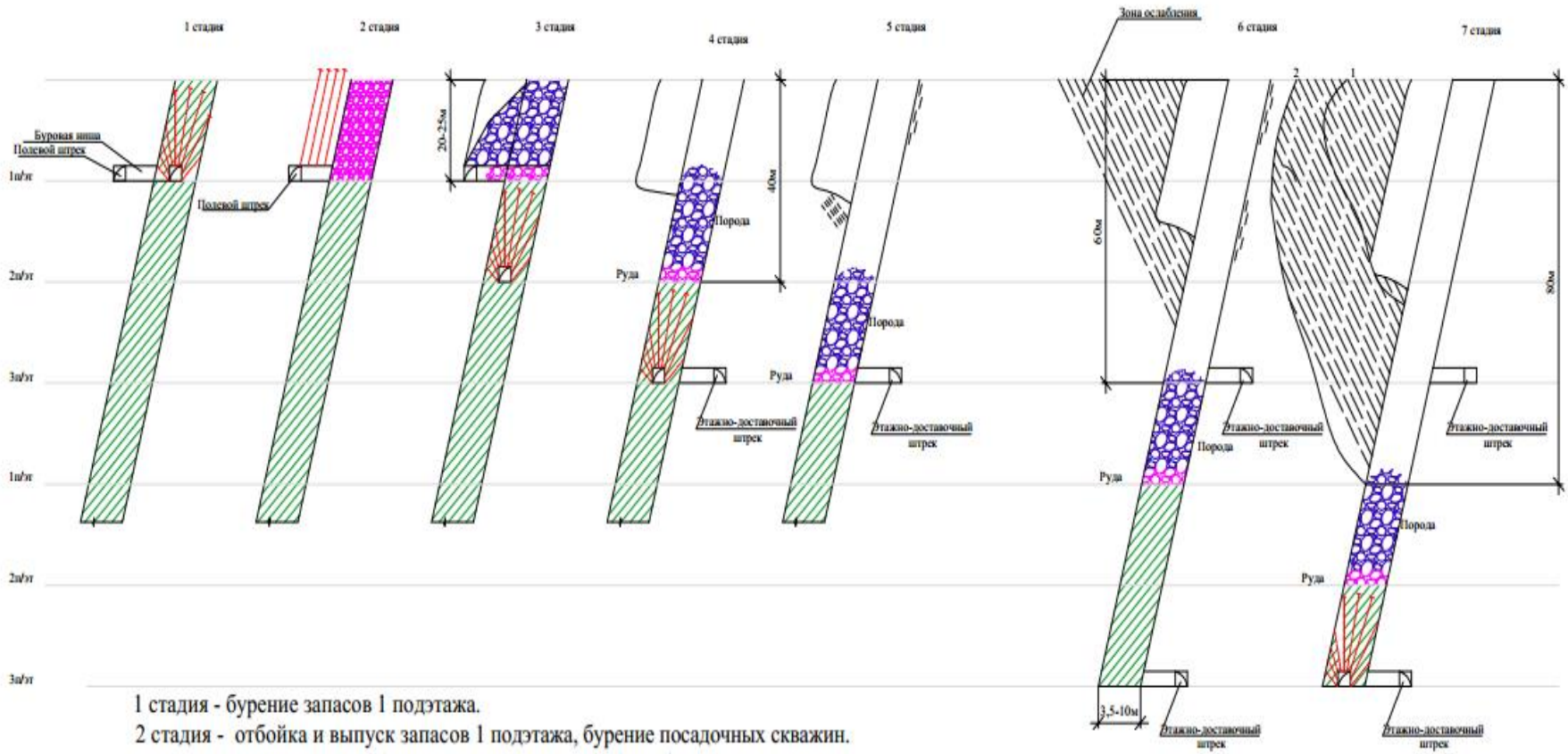
В настоящее время разрабатывается проектная документация о подготовке и отработке запасов Секисовского месторождения и определена перспективность широкого ее применения. Внедрение новой технологии с применением комплексов самоходных машин на руднике «Секисовка» позволяет достичь прибыл только от потерь и разубоживания от 0,89 до 1,05 долл. США на добычу 1 т товарной руды.

Заключение

Реализация комбинированной схемы отработки руды с системами подэтажного обрушения с послойным торцовым выпуском руды под породным (рудным) навалом исключает оставление в процессе перехода с открытых работ на подземные предохранительных барьерных целиков, что обеспечивает снижение себестоимости добычи руды, повышение безопасности горных работ и трудозатрат на их извлечению.

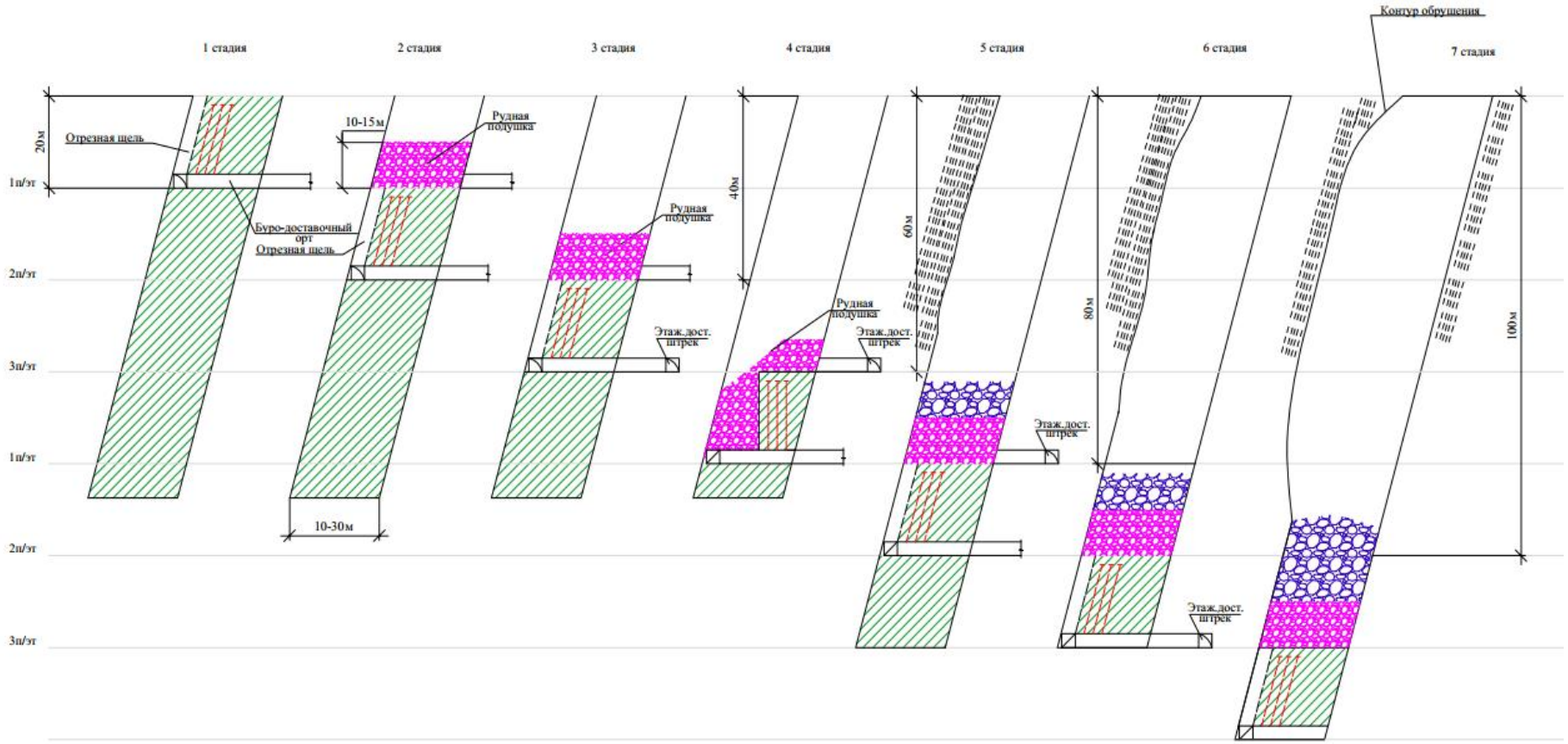
Источники

1 Именитов В.Р. Разработка слепой рудной залежи с образованием предохранительной породной подушки. – М.: Горный журнал,1978, №8, с.35-37.



1 стадия – разбуривание запасов 1 подэтажа; 2 стадия – отбойка и выпуск запасов 1 подэтажа, бурение скважин; 3 стадия – выпуск руды и обрушение пород висячего бока, формирование породной подушки над 2 подэтажом; 4 стадия – отработка запасов 2 подэтажа под породной подушкой; 5 стадия – отработка запасов 3 подэтажа, появление зон ослабления в висячем боку высотой 40 м; 6 стадия - отработка запасов 1 подэтажа нижнего этажа, активация процессов самообрушения пород висячего бока; 7 стадия –отработка запасов 2 подэтажа нижнего этажа

Рисунок 2 – Порядок отработки рудного тела системой подэтажного обрушения с послойным торцевым выпуском руды под породной подушкой с расположением камер по простиранию



1-2 стадии – бурение и отбойка руды, создание рудной подушки; 3 стадия – отработка запасов 3 подэтажа под рудной подушкой; 4 стадия – отработка запасов 1 подэтажа нижнего этажа; 5-6 стадия – отработка запасов 2 подэтажа нижнего этажа, ослабление пород висячего бока, локальное обрушение; 7 стадия –отработка запасов 3 подэтажа, обрушение пород висячего бока.

Рисунок 3 – Порядок отработки рудного тела системой подэтажного обрушения с послойным торцевым выпуском руды под рудной подушкой с расположением камер вкрест простирани

Геомеханическое обоснование способов поддержания выработок на глубоких горизонтах Тишинского рудника

Ананин А.И.[1], Тарасов А.Ю.[2]
([1]Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет», [2]РГОК ТОО «Казцинк», г. Усть-Каменогорск, Казахстан)

На основании анализа геомеханической ситуации, сложившейся при отработке глубоких горизонтов Тишинского рудника, даны рекомендации по выбору рациональных способов и методов крепления горно-капитальных и горно-подготовительных выработок.

Ключевые слова: геомеханика, анкерная крепь, арочная крепь, горное давление, прочность.

На Тишинском руднике большинство действующих выработок находится на больших глубинах, где происходит раздавливание массива вокруг всей выработки.

Основными породами, слагающими массив Тишинского рудника, являются алевролиты и альбитофиры, сланцы разного состава (серицит, хлорит, карбонат, кварц и т.п.). Они разделены по критерию Хука-Брауна [1÷3] на 3 геомеханических домена (таблица 1). Расчётные механические свойства выделенных геомеханических доменов приведены в таблице.

Таблица 1 – Механические свойства геомеханических доменов

Геомеханические домены	Алевролиты, альбитофиры	Сланцы	Руда	Закладка
Свойства пород в образцах				
объемный вес, т/м^3	2,72	2,76	3,61	1,90
прочность при сжатии, МПа	118	70	150	3
модуль упругости, ГПа	73	79	87	
коэффициент Пуассона	0,16	0,21	0,17	0,20
Параметры критерия Хука-Брауна (Hoek-Brown Criterion)				
m_b	1,35	0,48	2,23	
s	0,01	0,0001	0,01	
a	0,50	0,56	0,50	
Предельные свойства массива				
Параметры критерия Кулона-Мора (Mohr-Coulomb Fit)				
сцепление, МПа	5,7	1,6	8,5	1,0
угол внутреннего трения, град.	29	20	33	30
Свойства трещиноватого массива (Rock Mass Parameters)				
прочность при растяжении, МПа	-0,53	-0,01	-0,63	-0,01
прочность при сжатии, МПа	19	5	31	3
модуль деформации, ГПа	28	29	41	0,15
Запредельные свойства массива				
угол дилатансии, град.	19	7	22	10
угол внутреннего трения, град.	29	20	33	30
сцепление, МПа	3,8	0,5	5,7	0,7
«большая глубина»	350	200	530	

На больших глубинах размер разрушенной зоны за контуром выработки зависит от соотношения прочности массива и уровня действующих напряжений. Расчеты для глубин разработки 800÷1000 м (16÷18 гор.) показывают:

– в слабых сланцах (прочность массива σм ~ 5 МПа) глубина зоны разрушения массива может достигать 4,0÷5,5 м;

– в крепких сланцах (σм ~ 10 МПа) мощность раздавленных пород за контуром выработки составляет 1,4÷1,8 м;

– в алевролитах, альбитофирах (σм ~ 20 МПа) разрушение массива развивается за контур выработки на 0,5÷0,7 м.

Полученные результаты определяют рациональные области применения анкерной и тросовой крепей:

– в слабых сланцах, где мощность раздавленных пород за контуром достигает нескольких метров, крепления фрикционными анкерами (Split Set) длиной 1,8÷2,2 м явно недостаточно; их необходимо дополнять тросовыми анкерами длиной 5÷6 м, которые выходят за зону разрушения массива в неразрушенные породы;

– в крепких сланцах выработку можно удержать анкерами длиной 2,2 м;

– в алевролитах и альбитофирах достаточно крепить выработку анкерами длиной 1,8 ÷ 2 м.

Разрушение законтурного массива начинается с некоторым отставанием от забоя и развивается по мере удаления от него. По литературным данным [3] зона разрушения начинает развиваться на расстоянии от забоя, примерно, равном 1,5 диаметра выработки. Если габариты выработки 4,5 м, то зона разрушения отстает от забоя на 6÷7 м. Чтобы предотвратить разрушение массива отставание крепи от забоя должно быть меньше 6÷7 м.

Чем меньше отставание крепи от забоя, тем раньше она начинает работать, тем большее воздействие крепь оказывает на законтурный массив, тем меньше зона его разрушения. Однако, при этом крепь может оказаться перегруженной и произойдет ее разрушение.

Чем ближе к забою установлена крепь, тем большую нагрузку на себя она воспримет, тем меньше будет запас ее прочности. Задача состоит в том, чтобы определить оптимальный шаг отставания постоянной крепи от забоя для разных горно-геологических условий.

Процедура крепления выработок на больших глубинах должна быть стадийной с постепенным наращиванием подпора контура выработки. Необходимость усиления крепи возникает в тех случаях, когда наблюдается развитие смещений массива на контуре выработок. На рисунке 1 показано, что установка тросовых анкеров через 2 недели после проходки выработки остановило конвергенцию бортов. Это говорит о достижении равновесного состояния системы «крепь – массив».

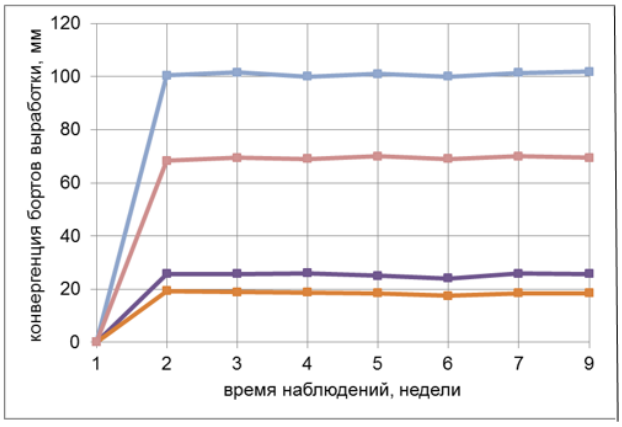


Рисунок 1 – Усиление крепи тросовыми анкерами остановило развитие деформации контура выработки

Разрушенные породы в запредельном состоянии (после разрушения) сохраняют остаточную прочность (порядка 10÷40 % от прочности на сжатие) и продолжают воспринимать нагрузки. При наличии плотного контакта крепи с разрушенным массивом сопротивление деформациям оказывает не только крепь, но и разрушенная часть массива, которую также следует считать несущим элементом. Поэтому крайне важно обеспечить подпор раздавленных пород торкретбетоном, затяжкой сеткой, прижимом опорных плиток анкеров к контуру выработки, натяжением анкеров (тросов), забутовкой закрепного пространства.

Из всего перечисленного следует важный практический вывод: основным методом поддержания выработок на больших глубинах является пошаговое усиление крепи с увеличением подпора контура выработок до достижения равновесного (устойчивого) состояния системы «крепь – массив».

На многих рудниках для поддержания выработок на больших глубинах в условиях высоких деформаций используют пошаговую процедуру усиления крепи. На рисунке 2 приведен типовой паспорт крепления выработок с габаритами 4,3×5,6 м на больших глубинах на руднике Маунт-Айза (Австралия).

В первую очередь выработку крепят слоем торкретбетона толщиной 100 мм, армированного фибрами. Вторым шагом является установка 13 сплит-сетов длиной 2,4 м с затяжкой всего контура сварной металлической сеткой. Третьим шагом усиления крепи является установка 14 тросовых анкеров на глубину 3÷5 м.

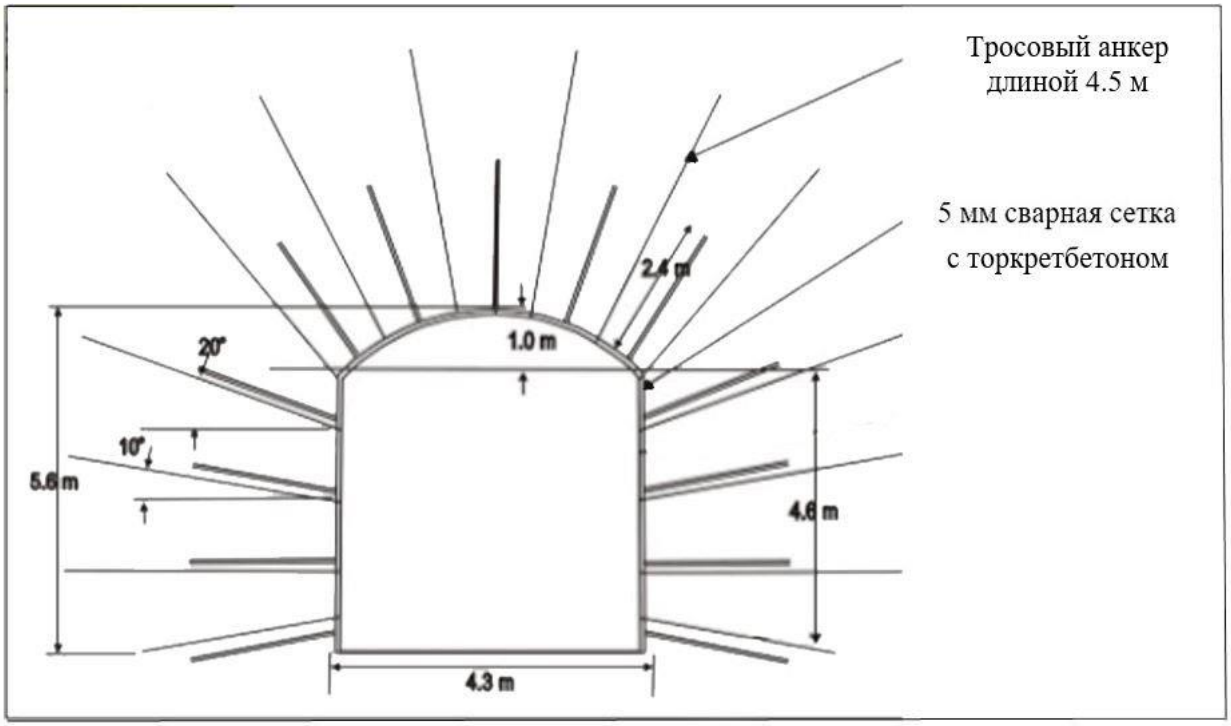


Рисунок 2 – Пример пошагового крепления выработки

Характерной особенностью Тишинского месторождения является практически вертикальная интенсивная сланцеватость вмещающих пород, согласная с простиранием Основного рудного тела в направлении с запада на восток. Основной формой разрушения штреков, проходимых по простиранию, является выпучивание с бортов тонких плит сланцеватых пород из-за потери их устойчивости в результате продольного изгиба.

Комбинированное крепление штреков при этом повреждается путем растрескивания и осыпания торкретбетона, разрывов сетки, опорных плиток и обрывов анкеров. При этом устойчивость ортов, пройденных вкрест сланцеватости, сохраняется.

Было решено изменить схемы вскрытия и подготовки новых горизонтов. Если ранее петли транспортного уклона (основной вскрывающей выработки) располагали вдоль простирания рудного тела (в штековых направлениях), то новый уклон на нижние горизонты запроектирован вкрест простирания руды и согласной с ним сланцеватости (в ортовых направлениях). Изменена также схема подготовки горизонтов. Предложено проходить диагональные заезды к очистным камерам.

Для случаев, когда в зоне опорного давления необходимо пройти штрек вдоль вертикальной сланцеватости, предложено изменить сечение сводчатой выработки с вертикальными стенками на эллиптическое с выпуклыми бортами.

На рисунке 3 приведены фотографии транспортных горных выработок, которые были пройдены с эллипсоидной формой сечения (признаков деформаций, разрушений бортов выработок за период более 1 года эксплуатации не отмечается).

Рисунок 3 – Состояние выработок, пройденных на 18 горизонте Тишинского рудника с эллиптической формой сечения

В наиболее тяжелых условиях выработки поддерживают рамной металлической крепью. Наблюдаемые на практике факты поломки прямолинейных стоек крепи явно показывают, что применяемая трехзвенная конструкция рам с узлами сочленения в пятах свода не обладает необходимой податливостью в вертикальном направлении. Характерный пример излома стоек крепи из-за отсутствия вертикальной податливости показан на рисунке 4.

В подобных условиях есть два пути повышения устойчивости рамной металлической крепи:

– переход на пятизвенную конструкцию крепи с вертикальными (между стойками и кружалами) и горизонтальными (между кружалами и верхняком) узлами податливости;

– замена плоских элементов крепи (стоек и верхняка) выпуклыми.

На рисунке 5 показана конструкция пятизвенной конструкции крепи с выпуклыми стойками и верхняком, обладающая и вертикальной и горизонтальной податливостью.

Рисунок 4 – Расположение узлов податливости в пятах свода (выделено) и излом плоских стоек рамной крепи из-за отсутствия вертикальной податливости

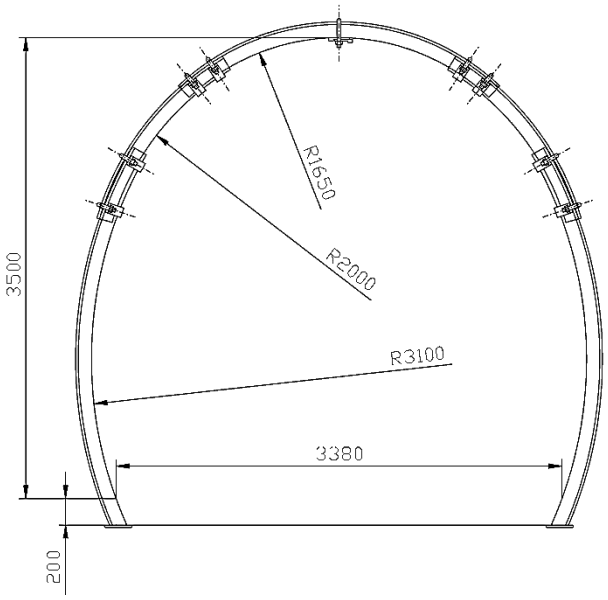


Рисунок 5 – Конструкция пятизвенной рамной крепи из спецпрофиля СВП-22 с выпуклыми элементами

Выводы

1. По результатам расчетов на Тишинском руднике на глубине разработки 800÷1000 м (16÷18 гор.) мощность зоны разрушения массива за контуром выработки составляет: в слабых сланцах - 4,0÷5,5 м; в крепких сланцах - 1,4÷1,8 м; в алевролитах, альбитофирах - 0,5÷0,7 м.

2. Рациональными типами крепи являются:

– в слабых сланцах – анкера длиной 1,8÷2,2 м + тросовые анкера длиной 5÷6 м + сварная металлическая сетка + торкретбетон толщиной порядка 10 см;

– в крепких сланцах - анкера длиной 2,2 м + сварная металлическая сетка + торкретбетон толщиной порядка 6 см;

– в алевролитах и альбитофирах - анкера длиной 1,8 м.

3. Основным методом поддержания выработок на больших глубинах Тишинского рудника является пошаговое увеличение подпора контура выработок за счет поэтапного усиления крепи в соответствии с развитием смещений массива на контуре выработок.

4. Повышение устойчивости рамной металлической крепи можно достичь переходом на пятизвенную конструкцию крепи с вертикальными и горизонтальными узлами податливости, а также заменой плоских элементов крепи (стоек и верхняка) выпуклыми.

Источники

1 Макаров А.Б. Практическая геомеханика. – М., Горная книга, 2006. – 391 с.
2 Hudson, J. A., Harrison, J. P. (2000). Engineering Rock Mechanics. An introduction to the principles. Elsevier Science Ltd., Oxford, UK. – 458 p.
3 Hoek, E., Carter, T.G., Diederichs, M.S. (2013). Quantification of the Geological Strength Index chart. - ARMA 13-672.

Технология утилизации лежалых цианосодержащих хвостов Секисовского хвостохранилища в выработанное пространсво шахты

Ананина Е.А. Сергеев В.Е.
(*Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск, Казахстан*)

Разработана технология, которая предусматривает закладку выработанного пространства малопрочной закладкой с использованием лежалых циансодержащих хвостов в качестве инертного заполнителя. Утилизация лежалых хвостов в выработанное пространство снизит потери руды и улучшит экологическую обстановку в зоне действия предприятия.

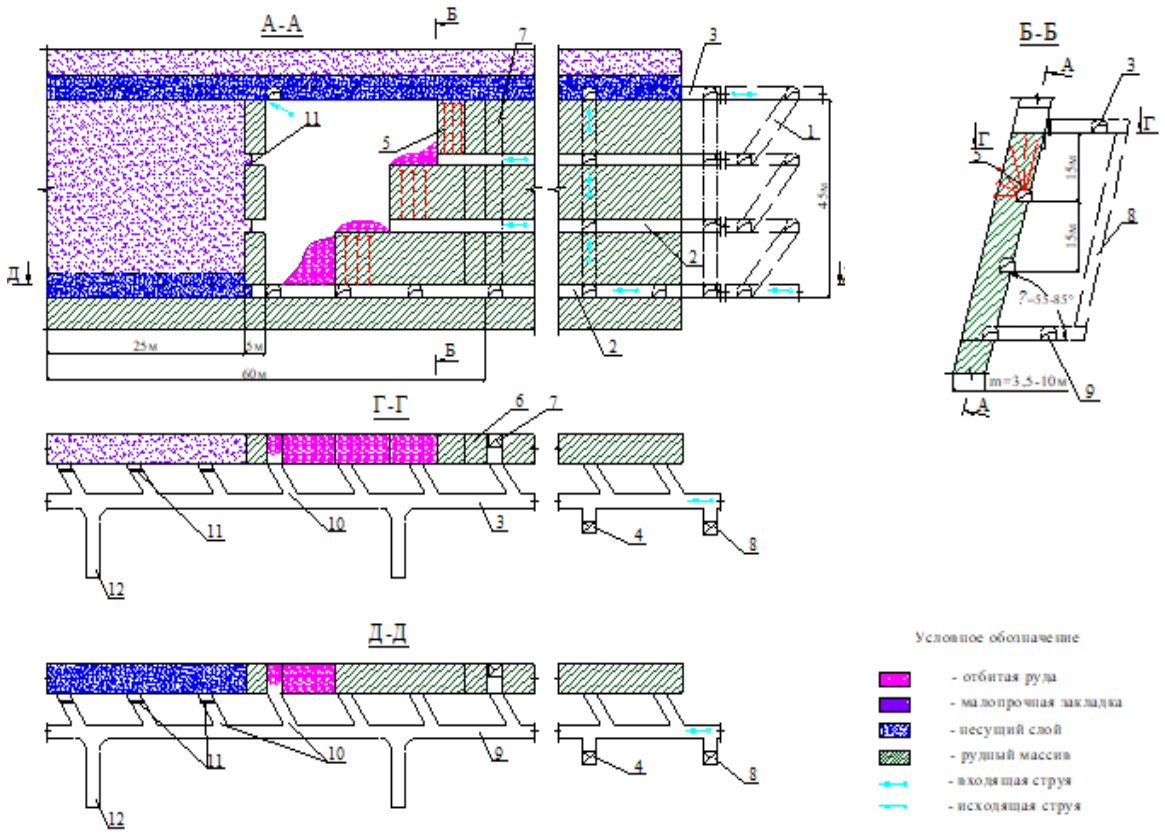
Ключевые слова: выработанное пространство, захоронение, твердеющая закладка, хвосты обогащения, цианиды.

Хвосты цианидного выщелачивания золотоизвлекательных фабрик содержат значительное количество простых и комплексных цианидов с сильно выраженными токсичными свойствами. Уровень опасности таких хвостов Янтарный с кодом - АА150, класс опасности по степени воздействия на человека и на окружающую среду «2 – высоко опасные отходы». В соответствии со статьей 299 Экологического кодекса РК хвостохранилище относится к I классу и должно быть построено по требованиям статей 303 и 305 Экологического кодекса и СанПиН «Проектирование, эксплуатация, консервация и ликвидация (захоронение) хвостовых хозяйств гидрометаллургических заводов и обогатительных фабрик» [1-3], т.е. оно должно быть полностью гидроизолировано. Хвостохранилища занимают огромные площади.

С такой проблемой столкнулись на Секисовском золоторудном месторождении, отрабатываемым комбинированным способом (карьер и подземные горные работы). Руда перерабатывается на золотоизвлекательной фабрике производительностью 500 тыс. т в год по схеме обогащения, включающей гравитационное извлечение золота в концентрат и угольно-сорбционное цианидное выщелачивание хвостов гравитации. Обезвреженные хлорированием или метабисульфитом (3-5 кг/т) хвосты с концентраций цианидов менее 0,2 мг/дм^3 и содержанием золота менее 0,2 г/т складируются в полностью гидроизолированное хвостохранилище.

На начало 2018 года было заскладировано около 4 млн м^3 хвостов. Выделение новых площадей для хвостохранилища весьма проблематично. Остро стоит вопрос об утилизации лежалых хвостов обогащения в выработанное пространство шахты.

При подземной отработке Секисовского золоторудного месторождения предложена для захоронения лежалых хвостов циансодержащих хвостов подэтажно-камерная система разработки с малопрочной твердеющей закладкой, которая применяется для отработки рудных тел мощностью 3,5÷10 м с углами падения ά = 55-85° в породах и рудах устойчивых и средней устойчивости. Конструкция системы разработки приведена на рисунке 1.



1 - наклонный съезд; 2 - буровые штреки; 3 – вентиляционный-закладочный штрек; 4 – участковый вентиляционно-ходовой восстающий; 5 - взрывные скважины; 6 – междукамерный целик; 7 – отрезной восстающий; 8 - рудоспуск; 9 – доставочный штрек; 10 - заезды; 11 - перемычки; 12 - ниша.

Рисунок 1 – Подэтажно-камерная система разработки с малопрочной твердеющей закладкой

В таблице 1 приведены составы твердеющих закладочных смесей с использованием хвостов и породы в различных пропорциях.

Принципиальная технологическая схема бетоно-закладочного комплекса приведена на рисунке 2.

Выводы

Захоронение лежалых хвостов в выработанное пространство на Секисовском месторождении будет способствовать рациональному и комплексному использованию недр (снижение потерь и разубоживание руды), снизит себестоимость добычи руды, решит проблему со строительством нового хвостохранилища и улучшит экологическую обстановку в зоне действия предприятия.

Таблица 1 – Составы малопрочных твердеющих закладочных смесей на основе хвостов обогащения

№ состава	Расход материалов, кг/м^3				Осадка конуса, см	Расплыв, см	Плотность смеси, кг/м^3	Прочность, МПа в возрасте суток		
	цемент	вода	хвосты	порода				14	28	90
Составы на хвостах										
Х-1	130	550	1105	-	12,4	25	1704	0,06	0,13	0,32
Х-2	200	550	1045	-	12	24	1697	0,07	0,19	0,39
Х-3	250	550	1000	-	11,8	24	1717	0,12	0,26	0,53
Х-4	300	550	960	-	12,8	24	1726	0,16	0,38	0,63
Составы с использованием 50 % хвостов и 50 % породы										
ХП-1	130	440	700	720	-	20	1912	0,27	0,47	0,81
ХП-6	180	450	640	690	-	24	1902	0,62	1,00	1,56
ХП-2	200	440	670	690	-	20	1937	0,62	1,03	1,61
ХП-7	230	450	645	670	-	23	1868	0,88	1,32	2,04
ХП-3	250	440	650	670	-	19	1985	1,09	1,6	2,6
ХП-8	280	450	630	650	-	21	1906	1,06	1,59	2,36
ХП-4	300	450	605	630	-	19	1920	1,17	1,95	3,03
Составы с использованием 30 % хвостов и 70 % породы										
ХП-13	100	420	445	1070	10,4	20	1866	0,34	0,51	0,75
ХП-9	130	420	440	1055	-	23	1889	0,47	0,64	0,99
ХП-10	200	420	425	1025	-	22	1922	0,74	1,03	1,55
ХП-11	250	420	415	990	-	22	1969	1,1	1,61	2,34
ХП-12	300	420	400	965	-	21	1955	1,6	2,19	3,39
Состав на породе										
П-13	280	410	-	1390	-	20	2075	2,0	3,5	5,0

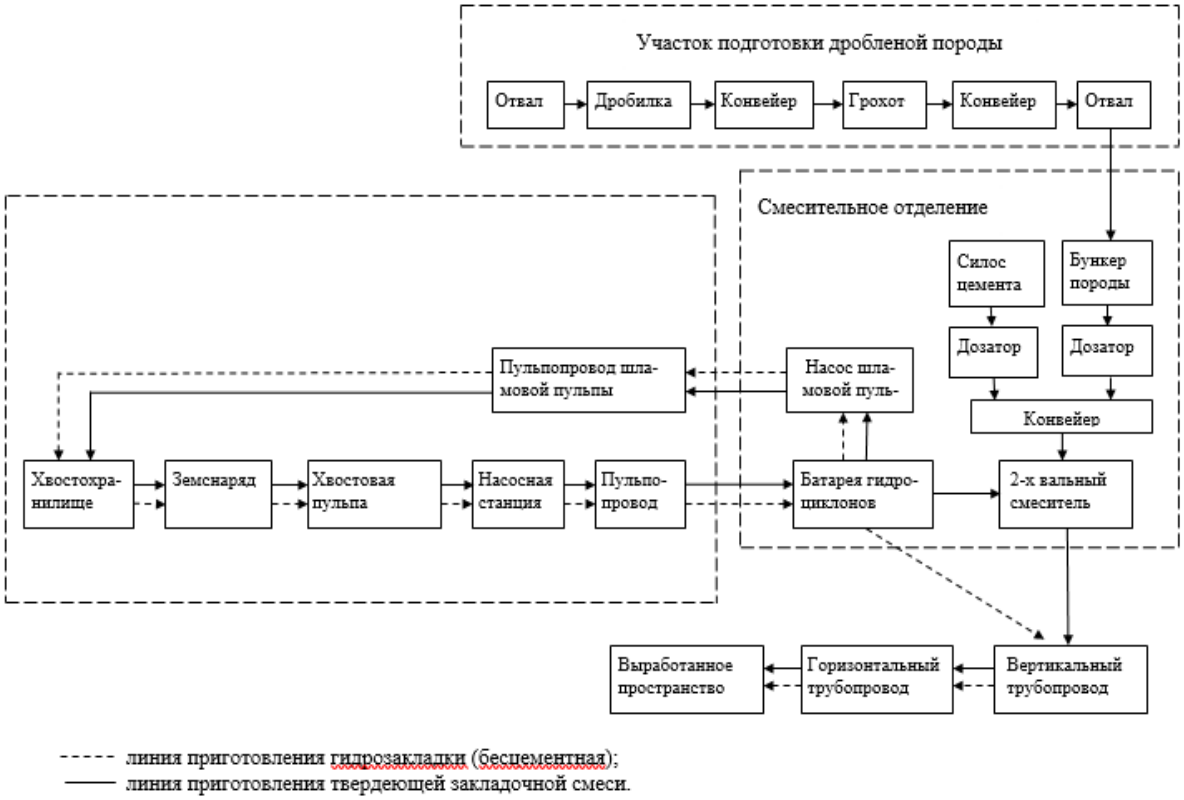


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема бетонозакладочного комплекса

Источники

1 Экологический кодекс Республики Казахстан. – Астана: Ведомости Парламента Республики Казахстан, 2007. – 141 с. (с изменениями и дополнениями по состоянию на 29.06.2018 г.).
2 Классификатор отходов. Приказ Министра охраны окружающей среды Республики Казахстан от 31 мая 2007 года N 169-п.
3 СанПиН № 5.01.027-99 «Проектирование, эксплуатация, консервация и ликвидация (захоронение) хвостовых хозяйств гидрометаллургических заводов и обогатительных фабрик».

Эффективность использования высокозольных углей казахстана в различных отраслях экономики

Ахметжанов Б.,Тажибекова К.Б., Тен Ю.В.
(Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан)

В статье раскрыты основные направления использования высокозольных углей и их шламов в производстве строительных материалов и энергетике. Рассмотрены существующие технические возможности использования высокозольного кека в качестве энергетического продукта, а также определено, что из золы можно изготовить строительные материалы.в результате исследования даны рекомендации по использованию высокозольных углей дает возможность заменить от 20 до 100% объема качественного угля, используемого в качестве топлива в топках ТЭС или котельных, расположенных на небольшом удалении от углеобогатительных фабрик, на высокозольные продукты обогащения.

Ключевые слова: уголь, шламы, высокозольные угли, экономический эффект, обогащение угля, строительные материалы, зола.

Исследователи установили (Р.Каренов, Л.Плакитина, М.Голизын), что на каждой стадии передела угля, добавленная стоимость возрастает на значительную величину. Здесь еще надо иметь ввиду, что прямой экономический эффект заключается не только в росте стоимости, и в разгрузке транспорта, перевозящей готовый продукт, но и в сырье.

Процесс обогащение относится к первичной обработке углей, с целью повышения горючей массы путем снижения негорючих компонентов – минеральных веществ.

Мировая практика показывает, что привлекательность обогащенных энергетических углей показывает, что потребители готовы нести дополнительные оплаты за каждые 2 МГДж/кг к цене порядка 3 долл. США за 1т переработки [1].

Например, страны-лидеры по добыче угля – Австралия и ЮАР, подвергают обогащению от 70 до 90% всех добываемых углей [1].

Такая страна, как Китай имеет 600 углеобогательных фабрик, т.е. здесь созданы соответствующие условия для развития технологии обогащения угля.

В настоящее время шламообразование резко увеличилось, в т.ч. из-за повышения зольности добываемых углей, содержания мелочи и пр., и использование механизированных отстойников оказывается уже недостаточным. Поэтому для дополнительного улавливания шламов на обогатительных фабриках сооружаются земляные отстойники (шламонакопители).

Шламонакопители занимают большие территории вокруг угольных предприятий, эти земли выводятся из хозяйственного оборота, при этом замораживается часть средств, вложенных в добычу и переработку угля. Кроме того, они загрязняют окружающую среду. В настоящее время только в Кузбассе накоплено более 25 млн.т шламов.

Поэтому разработка новых технологических решений, направленных на эффективную переработку шламов с получением товарного продукта с улучшенными потребительскими свойствами является актуальной и имеет большое практическое значение, именно решению этой задачи посвящена данная научная работа.

Анализ технологических схем обогащения угля в развитых странах мира показывает, что обогащение сегодня – перспективная технология, от которой зависит состояние угольной технологии в энергетике.

На углеобогатительных фабриках, в технологии которых применяются мокрые процессы обогащения, как правило, в конце схемы образуются шламы с высокой зольностью и с высокой влажностью после обезвоживания, в результате чего

необходимо решать проблему: присоединить их к концентрату или направить их в отходы. В последнем случае это приводит к значительным потерям угля с отходами обогащения.

На современных фабриках с замкнутой водно-шламовой схемой без сброса шламовых пульп во внешние отстойники необогащенные тонкие шламы и хвосты флотации с крупностью частиц 0-0,3 мм обычно сгущаются в сгустителях, осадок которых обезвоживается на ленточных фильтр-прессах. Влага кека на этих обезвоживающих аппаратах находится в пределах 35-45%. Зольность кека зависит от глубины обогащения угля на фабрике и золь-ности исходного угля. Если зольность кека, который при указанной влаге является транспортабельным продуктом, будет выше 30%, то его можно считать высокозольным продуктом. В этом случае его нежелательно присоединять к товарным угольным продуктам из-за заметного ухудшения их качества по зольности и влаге. В результате кек направляют в отвалы вместе с крупной породой.

Рассмотрим существующие технические возможности использования высокозольного кека в качестве энергетического продукта.

Топки, работающие на принципе создания кипящего слоя угля, в настоящее время применяются в котельных агрегатах тепловой мощностью от 5 до 300 МВт. Эти топки также входят в состав «генераторов горячих газов», применяемых в сушильных агрегатах. В них могут сжигаться угли низкого качества, в том числе высокозольные шламы, образующиеся в процессе обогащения угля [1].

Пеллеты, приготовленные из угольного шлама, при попадании на воздушную решетку кипящего слоя быстро высыхают, сжимаются в размерах и сгорают в кипящем слое как цельные кусочки угля. Благодаря этому процессу исходный высокозольный угольный шлам с частицами 0-1,5 мм сгорает в кипящем слое как уголь с размерами частиц 5-10 мм. При этом 60-80% золы удаляется под решетку кипящего слоя в виде сравнительно крупных комков шлака, не попадая в горячие газы, идущие в сушильный аппарат или конвективную часть котельного агрегата [2]. Таким образом, генератор горячих газов с топкой кипящего слоя меньше засоряет товар-ные угли золой при их сушке.

Зольные продукты сгорания удаляются вниз под решетку через водоохлаждаемые каналы и водоохлаждаемую арматуру на пластинчатый конвейер, снабженный дополнительными устройствами охлаждения золы, иногда с рекуперацией тепла.

Низкое образование окислов азота и возможность эффективно связывать серу известняком в кипящем слое позволяют получать горячие газы с низким содержанием 502, что характеризует этот способ сжигания топлива как соответствующий высоким требованиям по защите окружающей среды [3].

В любом случае, экономический эффект появляется при совместной эксплуатации углеобогатительной фабрики и котлов теплоэлектростанции. Характерно, что энергетические предприятия, входящие в состав концернов, как правило, высказываются против изменений в топливном режиме котлов. Решением этого организационного вопроса является доплата энергетикам доли прибыли от сжигания высокозольных продуктов. Это практикуется на европейских предприятиях. Предприятия не только не покупают при этом топливо, но и получают доплату за организацию сжигания отходов.

Сжигание высокозольных твердых топлив несет с собой проблему утилизации золы. С другой стороны, положительным моментом является то, что из золы можно изготовить строительные материалы. Строительная технология предполагает, что остатки от сжигания высокозольных углей в кипящем слое смешиваются с небольшим (10-15%) количеством цемента и перемалываются в сырьевой мельнице. Таким путем может быть получен строительный цемент, соответствующий нормам для шлако-цементов (рисунок 1).

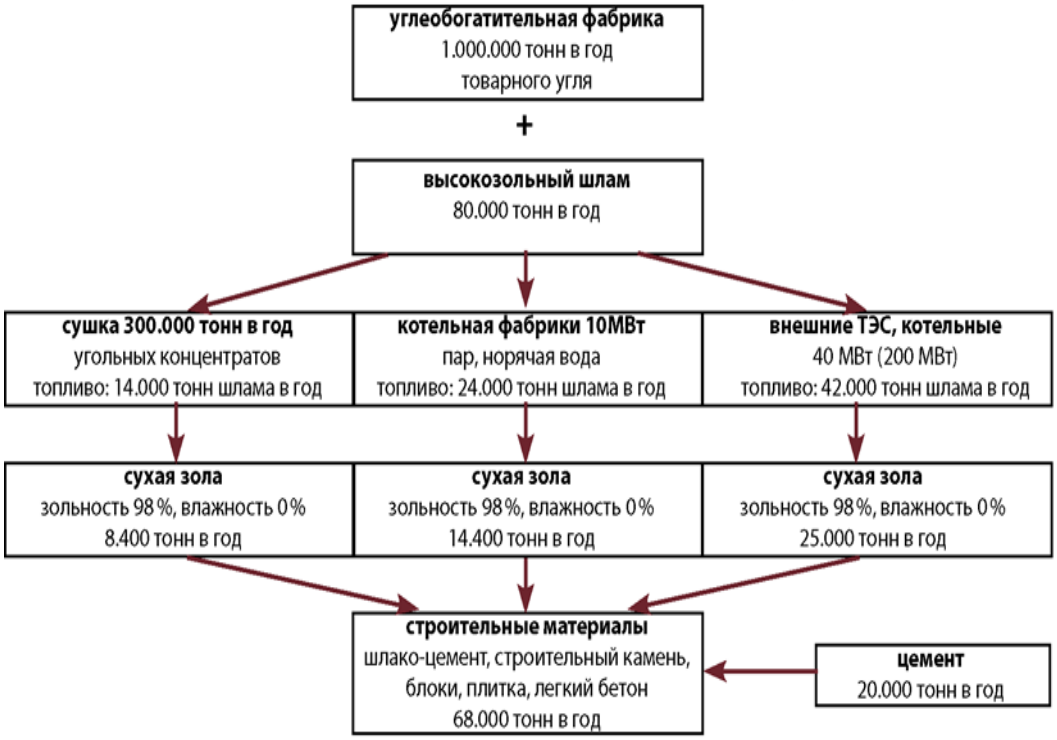


Рисунок 1 – Использование высокозольного шлама для производства строительных материалов

На основе золы можно выпускать такие продукты, как стеновой камень, легкие изолирующие шлакоблоки. При этом решаются три задачи:

– первая - расширяется топливная база за счет использования высокозольных углей;

– вторая - снижаются экологические проблемы - должно складироваться меньшее количество отходов;

– третья - производятся строительные материалы, замещающие цементы или легкие строительные камни.

Сжигание высокозольных шламов, образующихся при обогащении угля, позволяет полностью использовать эти, как правило, неликвидные продукты в энергетических целях. Результаты рассмотренной технологии позволяют:

- полностью перевести процессы сушки угля и котельные углеобогатительных фабрик на сжигание отходов без использования качественного топлива;

- заменить от 20 до 100% объема качественного угля, используемого в качестве топлива в топках ТЭС или котельных, расположенных на небольшом удалении от углеобогатительных фабрик, на высокозольные продукты обогащения.

Источники

1 Каренов Р.С. «Горнодобывающий сектор экономики Казахстана в условиях индустриально-инновационных преобразований» / Караганда, 2016, Изд-во ТОО «Арка и К»

2 Сжигание высокозольных шламов и промпродуктов углеобогащения при сушке углей и в котельных агрегатах. Безотходное обогащение углей / 007 Брошюра. http://ftt-ing.de/09Broschure.html(дата обращения: 14.07.2017).

3 Котлы с циркулирующим кипящим слоем для различного твердого топлива // Энергетика за рубежом. 2017. № 3. С. 29-37.

Геомеханическая оценка состояния горного массива с учетом влияния открытых и подземных горных работ в условиях рудных месторождений

Баизбаев М.Б., Мухажанова Т.Ж., Нургалиев А.М.
(Карагандинский Государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан)

Данная геомеханическая оценка состояния горного массива позволяет понять нам что, комбинированная разработка рудных месторождении открыто-подземным способом обуславливает необходимость предусматривать взаимные защитные мероприятия при проведении взрывов в подземных выработках и в карьере, выполнять расчет безопасности объемов ВВ с точки зрения сейсмического воздействия на элементы систем подземной разработки и устойчивость борта карьера.

Ключевые слова: комбинированная разработка, массив, прочностные характиристики, подработка, откосы карьера, деформация, борта карьера.

При освоении месторождений комбинированной геотехнологией определение прочностных и деформационных характеристик горного и искусственного массивов приобретает особую актуальность и осложняется тем, что массив испытывает ослабляющее влияние открытых и подземных горных работ, а в переходных зонах находится в состоянии, близком по устойчивости к предельному. Поэтому при определении механических свойств массива необходимо с высокой степенью надежности учитывать не только его природную, но и техногенную нарушенность под влиянием различных факторов, закономерности изменения прочностных характеристик пород, находящихся в зоне влияния открытых и подземных выработок и подверженных воздействию выветривания, взрывных работ, процессов разгрузки массива при подработке горными выработками. Большое влияние на процессы нагружения и деформирования массивов при комбинированной разработке оказывает неоднородность деформационных характеристик пород, приводящая к концентрации напряжений на одних участках и разгрузке других, к формированию потенциальных поверхностей скольжения в породах, с повышенными пластическими свойствами. Проведение подземных горных работ в зоне влияния карьера (под дном и в бортах) вызывает перераспределение напряжений в подработанном массиве и существенно изменяет условия устойчивости откосов. Под зоной влияния карьера, в большинстве случаев подразумевают участок массива пород между контуром карьера и потенциальной поверхностью его скольжения. Однако, зона влияния карьера распространяется значительно дальше, в глубь массива. Изменение напряженного состояния массива горных пород вызывает, в свою очередь, перераспределение величин и направлений действия (и соотношения) сдвигающих и удерживающих сил. Уменьшение устойчивости подработанных откосов происходит в большинстве случаев за счет снижения удерживающих сил. Последнее в условиях подработки может быть результатом:

– снижения прочностных характеристик массива пород в борту;

– изменения геометрических параметров откоса борта (увеличение высоты, изменение формы массива борта, рост крутизны откоса и т.д.);

– изменения направления действия удерживающих (часто и сдвигающих) усилий.

Степень разупрочнения пород в результате подработки может быть различной и зависит от конкретных условий месторождения: интенсивности структурной раздробленности массива; ориентировки плоскостей ослабления относительно

подземных очистных выработок и элементов карьера; начальной прочности массива; стадии развития зоны сдвижения; степени подработки массива; скорости подработки и др.

Массивы скальных, достаточно упругих, средней трещиноватости пород могут снижать прочность при подработке (в зоне сдвижения) в 1,5-2 раза. На ряде угольных месторождений наблюдалось несколько случаев оползней склонов гор, подработанных очистными выработками. Установлено, что оползню предшествует значительное снижение прочностных свойств пород. Нарушение структуры массива в этом случае привело к уменьшению углов внутреннего трения в среднем на 18-20 %, а величины сцепления - на 45 %.

Можно предположить, что в пластических, хорошо деформирующихся породах степень разупрочнения массива при подработке несколько ниже. Однако, несомненно, что во всех случаях подработка существенно снижает прочность массива, приводит к его разуплотнению. Учет ослабляющего действия на устойчивость откосов бортов и уступов в результате изменения структуры и прочности массива не вызывает особых трудностей и заключается в определении структурных, прочностных и других характеристик массива общеизвестными полевыми и лабораторными методами.

Более опасны и сложны для учета и прогнозирования два других фактора, определяющих ослабление откосов карьера. Эти факторы проявляются совместно, так как изменение геометрии борта карьера неизбежно вызывает перераспределение действующих в нем усилий.

Характерен в этом отношении случай обрушения откоса на карьере «Мукуланский», который подрабатывается горными работами рудника «Молибден». Сдвигающийся массив борта находится в верхней части карьера. В результате подземной разработки рудного тела системами с обрушением налегающих пород зона обрушения вышла на поверхность у основания рассматриваемого участка откоса. В итоге увеличились высота откоса и угол его наклона, изменилась форма (ушло в зону обрушения основание откоса). Это привело к изменению соотношения сдвигающих и удерживающих усилий. Часть борта пришла в движение. В данном случае произошли изменения и в силовой обстановке. Исчезла реакция пород в основании откоса, роль которой в сохранении устойчивости была существенной.

Неблагоприятное воздействие зоны обрушения на устойчивость бортов и уступов может проявляться самым различным, неожиданным образом. На этом же карьере в зону сдвижении обрушения попал торец карьера (по простиранию). Это привело к снижению устойчивости участка борта на лежачем боку.

При подработке карьера происходит изменение направлений действующих напряжений и в соответствии с деформацией массива пород борта. Нагляден в этом отношении механизм деформирования откосов и массивов борта, представленный проф. С.Г. Авершиным. Он указывает, что здесь, при прочих равных условиях, решающее значение имеют соотношения горизонтальных составляющих векторов деформации.

Комбинированная разработка месторождений приводит к формированию сложной геомеханической системы, характерной особенностью которой является многократное воздействие нагрузок на одни и те же участки горного массива при одновременном или последовательном ведении открытых и подземных работ. При подземной отработке запасов за предельным контуром карьера следует выделять следующие основные факторы, влияющие на геомеханическое состояние массива:

– постоянные - (геологическая характеристика месторождения); мощность и угол падения рудного тела, содержание полезных компонентов в рудном массиве, физико-механические свойства руд и пород, параметры структурной нарушенности

массива, естественные поля напряжений во взаимосвязи с компонентами вторичного поля напряжений, формируемого карьерной выемкой;

– переменные - способы управления горным давлением, направление, форма и скорость развития фронта горных работ и конструкция систем подземной разработки, пространственные размеры очистных выработок, параметры формируемых силовых полей.

Важную роль в формировании напряженного состояния горного массива играют крупные тектонические разломы, которые существенным образом влияют на значение и направления действия главных напряжений в окружающем очистное пространство массиве, а также неоднородность упругих характеристик горных пород, наличие в них остаточных напряжений и деформаций. Поведение массива при нагружении определяется в большей степени дефектами его структуры и механическими характеристиками структурных нарушений и в значительно меньшей - дефектами структуры самой кристаллической решетки пород.

Подземные работы в переходной зоне, как правило, совмещаются с открытыми работами, поэтому сейсмоопасность подземных выработок, несущих элементов, обнажений рудного и искусственного массивов не может быть гарантирована без количественной оценки степени воздействия динамических нагрузок от карьерных и подземных взрывов. С учетом больших объемов массовых взрывов и высокого уровня нагруженности несущих элементов сейсмобезопасность может стать ограничивающим фактором при расчетах прочности. Тесная взаимосвязь открытых и подземных работ в переходный период обуславливает необходимость предусматривать взаимные защитные мероприятия при проведении взрывов в подземных выработках и в карьере, выполнять расчет безопасности объемов ВВ с точки зрения сейсмического воздействия на элементы систем подземной разработки и устойчивость борта карьера. Специфика ситуации, возникающий в переходный период, состоит в том, что открытые и подземные работы ведутся в непосредственной близости друг от друга в связи с завершением открытых работ в карьере и постановкой борта карьера в предельное положение.

Источники

1 Каплунов Д.Р., Шубодеров В.И. Перспективы разработки рудных месторождений комбинированным способом. «Горный журнал», 1997, №8.

2 Каплунов Д.Р., Калмыков В.Н., М.В. Рыльникова М.В. Комбинированная геотехнология. – Москва, Изд-во «руда и металлы», 2003

Магнетитті кенді күкіртсіздендіру үрдісін зерттеу

Байдильдинов А.Т., Базар Е. Н., Атахан М.М., Мұхтар А.А., Мақашев А.С., Касымова Б.К.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ХМИ им. Ж. Абишева», г. Караганда, Казахстан)

Бұл жұмыста зертханалық зерттеулердің мақсаты магнетитті кен құрамындағы күкірттің көрсеткішін төмендету.

Кілт сөздер: магнетитті кен, күкірсіздендіру, гранулометриялық көрсеткіш, магнитті байыту

Кенді зерттеуге дайындау

Сынаманы зерттеуге дайындау келесі операцияларды қамтыйды:

– бастапқы кеннің минералогиялық үлгілерін іріктеу;
– зертханалық жақты ұсақтағышта әр түрлі ірілікте сынаманы ұсақтау;
– қысқарту әдісімен сынаманы қысқарту;
– стерженді диірменде сынаманы ұнтақтау;
– ұсақталған сынаманы орташаландыру және химиялық, фазалық-химиялық, рентгенофазалық және ЯГР- спектроскопиялық талдаулар үшін үлгілерді іріктеу.

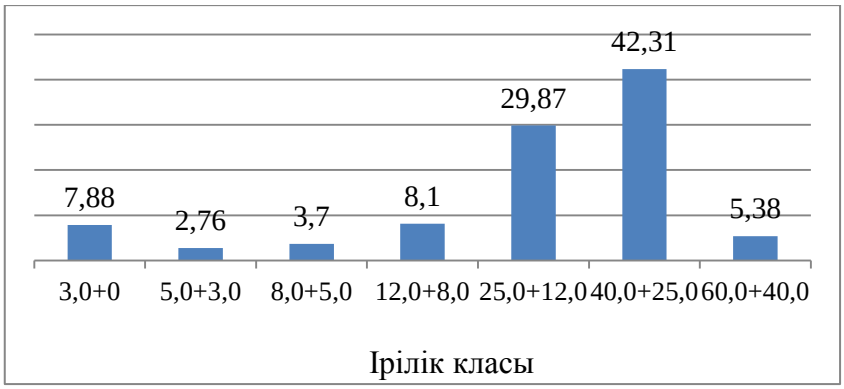
Кенді гранулометриялық талдау

Концентраттың бастапқы гранулометриялық құрамы зертханалық електе іріліктің келесі кластары бойынша елеу арқылы анықталды -60,0 +40,0 мм, -40,0+25,0 мм, -25,0+12,0 мм, -12,0+8,0 мм, -8,0+5,0 мм, -5,0+3,0 мм, -3,0+0,0 мм.

1 кесте - Бастапқы концентраттың гранулометриялық құрамы

Ірілік кластары	-60,0+40,0	-40,0+25,0	-25,0+12,0	-12,0+8,0	-8,0+5,0	-5,0+3,0	-3,0+0,0
құрам. S, %	3,11	3,00	2,94	3,37	3,61	4,10	4,03
Бөліп алу	5,40	44,00	31,70	7,50	3,20	2,10	6,10

-40,0+25,0 мм және -25,0+12,0 ірілік кластары бойынша талдау көрсеткішінде, шығымы 44,00% және 31,70%, күкірт құрамы 3,00% және 2,94% тиісінше 42,31% және 29,87% бөліп алу сәйкес келетінін көрсетті.



1 сурет – Ірілік сыныптары бойынша күкірттің таралуы

Химиялық талдау

Талдауларды Ж. Әбішев атындағы Химия Металургиялық Институтта жүргізді (аккредиттеу аттестаты №KZ.И. 10.1219, ҚР КТРМ МИНТ Ұлттық аккредиттеу орталығымен өзгерістер енгізілуімен берілген 15 желтоқсан 2014 ж., аяқталу уақыты 10.12.2021 ж.)

Бастапқы сынаманың химиялық құрамы 2-кестеде көрсетілген.

2 кесте – Химиялық талдау нәтижелері

Зертханалар		құрамы, %			
		Fe	**S**	**Al_2O_3**	**SiO_2**
1		2	3	4	5
1	ХМИ	52,88	3,12	2,95	15,79
2	«Центргеоланалит»	53,82	3,14	-	-
3	«Пайдалы қазбаны өндірушілер» зертханасы	52,90	3,173	-	-
Орташа құрамы		53,20	3,144		

Бастапқы концентраттағы күкірттің темірге қатынасы 0,06 мәніне сәйкес келеді.

3 кесте – Концентраттағы күкірттің (Fe сульфидтерінің) фазалық химиялық талдауының нәтижелері

Күкірт	Құрамы S, %	Темір сульфидтерінің түрлері,%
Барлығы	3,12	5,34
Пирротиновая - $FeS_{1.14}$	2,01	3,26
Пиритная - FeS_2	1,11	2,08

Балансты есептеу негізінде ХМИ зертханасының химиялық талдауы алынды құрамында темір – 52,88% , күкірт - 3,12%.

Бастапқы концентраттың ірілік класы бойынша Fe, Al_2O_3, SiO_2 құрамы мен бөліп алу көрсеткіштері 4- кестеде көрсетіледі.

4 кесте – Компоненттердің құрамы мен бөліп алу көрсеткіштері

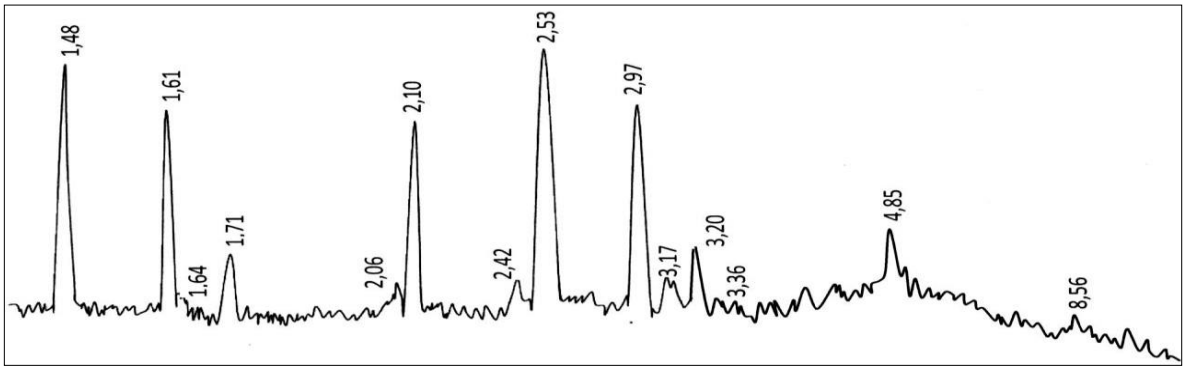
№	Ірілік класы, мм	шығым %	Fe, %		Al_2O_3, %		SiO_2, %	
			құр.	бөл.	құр.	бөл.	құр.	бөл.
1.	-60,0+40,0	5,40	50,92	5,20	2,29	4,20	20,08	6,87
2.	-40,0 +25,0	44,00	52,58	43,75	2,97	44,30	17,10	47,65
3.	-25,0+12,0	31,70	52,93	31,73	3,21	34,50	16,90	33,93
4.	-12,0+8,0	7,50	53,59	7,60	2,48	6,30	11,07	5,26
5.	-8,0+5,0	3,20	54,53	3,30	2,54	2,76	10,76	2,18
6.	-5,0+3,0	2,10	53,38	2,12	4,41	3,14	13,61	1,81
7.	-3,0+0,0	6,10	54,61	6,30	2,32	4,80	5,95	2,30
Барлығы		**100,0**	**52,88**	**100,0**	**2,95**	**100,0**	**15,79**	**100,0**

Есепке сәйкес сынамадағы темірдің орташа өлшенген құрамы 52,88% құрады, бұл бастапқы сынамадағы темірдің орташа құрамына сәйкес келеді. 4-кестеде келтірілген

нәтижелер ірі кластағы темір құрамының-60,0+40,0 мм-де 50,92% - ға дейін төмендеуі, сондай-ақ орташа және ұсақ кластардағы темір құрамының 54,61% - ға дейін артуы байқалады. Бұл тәуелділік кенді ұсақтау кезінде темір минералдары кенді емес құрамдастарға қатысты ұсақтауға ұшырайтынын куәландырады. Талдау нәтижелері бойынша – 60,0 + 12,0 мм жиынтық кластарының шығымымы 81,10%, темірдің орташа құрамы 52,14%, темірді бөліп алу 80,68% құрайтынын көрсетті. -12,0+0,0 мм кластарында шығымы - 18,90% құрады, құрамында темірдің орташа мөлшері 54,03% құрады, ал бөліп алу көрсеткіші сәйкесінше 19,38% - ды құрады.

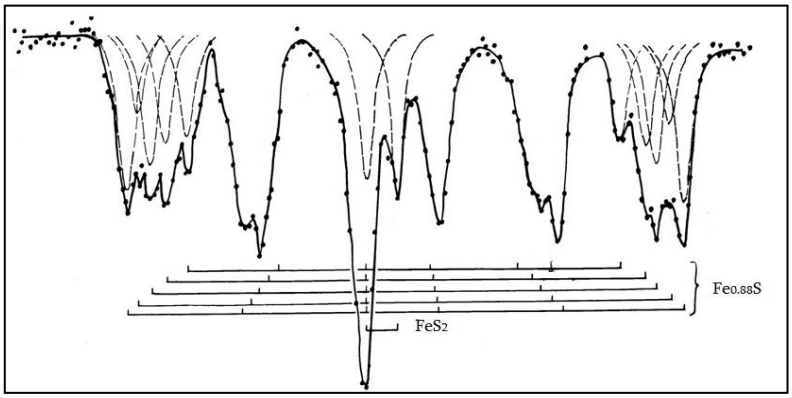
Рентгендіфазалық және ЯГР - спектроскопиялық талдау

Сынаманың фазалық құрамын зерттеу үшін рентгенофазды талдау қолданылды. Талдау (ДРОН-2,0 дифрактометрінде, CoK_{α} сәулеленуді қолдану арқылы λ-1,7902 A^{o}) жүзеге асырылды, алынған дифрактограмма 2-суретте көрсетілген. Дифрактограмманы талдау ASTM каталогына сәйкес жүргізілді, олардың қарқындылығы бойынша Fe_3O_4 магнетиттің (d/n: A˚ 4,85; 2,97; 2,42; 2,10; 1,71; 1,61; 1,48), негізгі минералды фазалары сәйкестендірілген, магнитті пирротин $FeS_{1,14}$ (d/n: A˚2,06), кварц (d/n: A˚3,36) және дала шпат (d/n: A˚3,20; 3,17).



Сурет 2 - Бастапқы өнімнің рентгенофазалық талдауы

Арнайы іріктелген мономинералды пирротин кенінің құрамы ядролық-гамма резонанстық спектроскопия (ЯГРС) әдісімен зерттелді. Спектр (3 сурет) ЯГРС-4 спектрометрінде түсірілді, гамма кванттарының көзі хром матрицасындағы Co^{57} изотобы болып табылады. Талдауда пирротин құрамы $Fe_{0.88}S$ формуласына сәйкес келеді. Зерттелген материалдағы пирит пен пирротиннің арақатынасы 0,6 мәніне сәйкес келеді.



Сурет 3 – ЯГР-бастапқы өнімнің сульфидті бөлігінің спектрі
Күкірттің және негізгі компоненттердің таралуына кенді ұсақтау ірілігінің әсерін зерттеу

Ұнтақтау ірілігінің күкірттің және басқа компоненттердің таралуына әсерін зерттеу мақсатында, бастапқы сынаманы ЖҰ 60 зертханалық жақты ұсатқышында ұсақтадық. Ұсақталған сынама іріліктің келесі кластары бойынша -20,0+10,0 мм, -10,0+5,0 мм, -5,0+2,0 мм,-2,0+1,0 мм, -1,0+0,5 мм, -0,5+0,315 мм, 0,315+0,16 мм, -00,16+0,0 мм еленуден өткізілді.

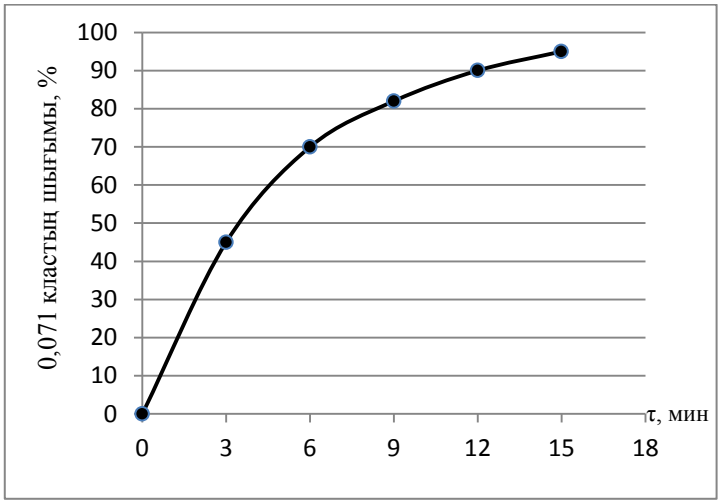
-20,0 мм ұнтақталған бастапқы сынаманың гранулометриялық талдау нәтижелері 5-кестеде көрсетілген.

5 кесте – Бастапқы сынаманың гранулометриялық құрамы, - 20,0 мм ірілік құрамында

№	Фракция, мм	Шығымы, %	Fe, %		S, %		Al_2O_3, %		SiO_2, %	
			құр.	бөл.	құр.	бөл.	құр.	бөл.	құр.	бөл.
1.	-20,0+10,0	18,20	50,85	17,50	2,98	17,38	3,81	23,50	16,89	19,47
2.	-10,0+5,0	47,90	51,89	47,00	2,91	44,67	2,93	47,60	17,95	54,45
3.	-5,0+2,0	11,60	54,25	11,90	3,28	12,20	3,08	12,10	13,60	10,00
4.	-2,0+1,0	5,00	53,20	5,03	3,08	4,94	2,53	4,30	12,71	4,02
5.	-1,0+0,5	4,13	51,73	4,04	3,54	4,69	3,47	4,86	13,85	3,62
6.	-0,5+0,315	1,65	54,48	1,70	3,97	2,10	2,37	1,33	12,71	1,33
7.	-0,315+0,16	2,90	59,44	3,26	3,68	3,42	1,78	1,75	9,66	1,77
8.	-0,16+0,0	8,62	58,71	9,57	3,83	10,60	1,56	4,56	9,79	5,34
Барлығы		**100,0**	**52,88**	**100,0**	**3,119**	**100,0**	**2,95**	**100,0**	**15,79**	**100,0**

Кендегі күкірттің құрамын төмендетуге арналған магнитті-флотациялық тәсіл

-3,0+0,0 мм класқа дейін ұсатылған бастапқы кен, көлемі 1530 мл^3 болатын зертханалық стерженді диірменде, 100 гр.- нан ұнтақталды, ұнтақтаушы денелердің салмағы 2400 гр. құрайды. Материалды -0,071 мм ірілік класына дейін ұсақтаудың кинетикалық қисығы 4-суретте келтірілген, көрсетілген кластың 90% шығу уақыты - 12 минут.



4 сурет – Кенді -0,071 мм класқа дейінгі ұсақтаудың уақытқа тәуелділігі

Ұнтақталған өнімнің сулы магнитті сепарация әдісін оңтайландыру үшін магниттік өрістің мынадай кернеуліктері қолданылды: 600, 800 және 1000 Э. Зерттеу 25Т магнитті талдағышта жүргізілді, алынған мәліметтер 6-кестеде көрсетілген.

6 кесте – Бастапқы кенді сулы магнитті сепарациялаудың нәтижелері

Н, э	Өнім	Шығым, %	Fe, %		S, %		Al_2O_3, %		SiO_2, %	
			құр.	бөл.	құр.	бөл.	құр.	бөл.	құр.	бөл.
600	Магнит. өн.	55,90	67,90	71,78	0,73	13,10	1,20	22,74	1,91	6,76
	Маг. емес өн.	44,10	33,84	28,22	6,15	86,90	5,17	77,26	33,38	93,24
	Σ	100,00	52,88	100,0	3,12	100,0	2,95	100,0	15,79	100,0
800	Магнит. өн.	68,40	67,23	86,96	0,81	17,76	1,31	30,37	2,11	9,14
	Маг. емес өн.	31,60	21,82	13,04	8,12	82,24	6,50	69,63	45,40	90,86
	Σ	100,00	52,88	100,0	3,12	100,0	2,95	100,0	15,79	100,0
1000	Магнит. өн.	69,50	66,90	87,93	1,21	27,00	1,45	37,16	2,60	11,44
	Маг. емес өн.	30,50	20,93	12,07	7,47	73,00	6,37	65,84	45,85	88,56
	Σ	100,00	52,88	100,0	3,12	100,0	2,95	100,0	15,79	100,0

600,800,1000 Э кернеулікте жүргізілген сулы магнитті сепарация, күкірт бойынша келесі көрсеткіштерді алуға мүмкіндік берді 0,73% (600э), 0,81%(800э) және 1,21% (1000э). Кенді күкіртсіздендіру процесінің ең оңтайлы көрсеткіштері: магнит өрісінің кернеулігі 800э болатын жағдайда алынды.Бұл жағдайда концентраттағы темірдің мөлшері 67,23 %- ды құрайды, бөліп алу көрсеткіші 86,96 %.

Оңтайлы жағдайларда алынған магнетитті концентрат құрамында 0,81% күкірт болуына байланысты жетілдіруді талап етеді. Күкірттің құрамы бойынша ең төмен көрсеткіші бар магнетитті концентраттар магнитті-флотациялық схеманы қолдана отырып алынуы мүмкін. $Fe_{0.88}S$ құрамды пирротинінің магниттік қабылдағыштығы магнетитке жақын болуынан және оның магнетитте өте ұсақ мөлшерде таралуынан пирротинді бөлуде сулы магнитті бөлу әдісін қолданудың мүмкін еместігін көрсетеді.

Сулы магнитті сепарация өнімінде күкірттің құрамын төмендету мақсатында флотациялық эксперименттер жүргізілді.

Негізгі флотация: әлсіз қышқыл ортада pH = 6; агитациялау уақыты 3 минут; бутил ксантогенаты шығыны 50 г/т, араластыру уақыты 10 минут; 2 мл көбік құрастырғыш Т-92 (1 тамшысы 10 мл суға ерітілген) қосылады, агитациялау уақыты 3 минут, флотациялау уақыты 10 минут.

Бақылау флотациясы: әлсіз қышқылды орта pH = 6; бутил ксантогенаты шығыны 25г/т; көбік құрастырғыш Т-92 1 мл; флотациялау уақыты 10 минут. Тәжірибелер камера көлемі 1л болатын зертханалық флотациялық машинада жүргізілді. 7-кестеде жүргізген үш параллельді тәжірибелердің нәтижелері келтірілген.

7 кесте – Флотация нәтижелері

Өнімдер атауы	Шығым, %	S		Fe		SiO_2	
		α	ε	α	ε	α	ε
Концентрат	1,49	20,67	38,03	64,52	1,43	2,51	1,77
Аралық өнім	1,85	11,46	26,17	63,23	1,74	2,32	2,03
Қалдық	96,66	0,30	35,80	67,35	96,83	2,10	96,20
Барлығы:	100,0	0,81	100,0	67,23	100,0	2,11	100,0
Концентрат	1,56	21,29	41,00	64,64	1,50	2,30	1,70
Аралық өнім	1,97	11,55	28,10	63,82	1,87	2,45	2,29
Қалдық	96,47	0,26	30,90	67,37	96,63	2,10	96,01
Барлығы:	100,0	0,81	100,0	67,23	100,0	2,11	100,0
Концентрат	1,60	18,00	35,55	65,57	2,37	2,50	2,88
Аралық өнім	1,83	11,64	26,30	65,39	1,78	2,64	2,29
Қалдық	96,57	0,32	38,15	67,31	95,85	2,09	94,83
Барлығы:	100,0	0,8	100,0	67,23	100,0	2,11	100,0

Сулы магнитті байыту әдісімен алынған құрамында 0,81% күкірт бар магнитті концентратты, флотациялық жетілдіру нәтижесінде келесі өнімдер алынды:

Бірінші тәжірибе бойынша камералық өнім құрамында S – 0,30%; Fe - 67,35%; SiO_2 -2,10%. Бөліп алу көрсеткіші S – 35,80%; Fe - 96,83%; SiO_2 -96,20%.

Екінші тәжірибе бойынша S – 0,26%; Fe - 67,34%; SiO_2 -2,10%, Бөліп алу көрсеткіші S – 30,90%; Fe - 96,63%; SiO_2 -96,01%.

Үшінші тәжірибе бойынша S – 0,32%; Fe - 67,31%; SiO_2 -2,09%. Бөліп алу көрсеткіші S – 38,15%; Fe - 95,85%; SiO_2 -94,83%.

Қорытынды

1. Химиялық, рентгенофазалық, ЯГР-спектроскопиялық әдістерімен кеннің заттық құрамы зерттелді.
2. Фазалық-химиялық талдаумен Кендегі темір сульфидтерінің пайыздық құрамы анықталды: пирит - 39%, пирротин - 61%. $Fe_{0.88}S$ формуласына сәйкес келетін пирротиннің химиялық құрамы анықталды.
3. Бастапқы Кендегі күкірттің ірілік кластары бойынша таралуы анықталды - 60,0+40,0 мм; -40,0 +25,0 мм; -25,0+12,0 мм; -12,0+8,0 мм; -8,0+5,0 мм; -5,0+3,0 мм; -3,0+0,0 мм.
4. Кенді ұсақтау нәтижесінде күкірттің және негізгі компоненттердің таралу әсері зерттелді.
5. Сулы магнитті сепарация және флотациялық жетілдіру әдісімен концентраттағы күкірт мөлшері 0,26-0,32% дейін төмендеді. Құрамында 52,88% темір бар кеннен зертханалық жағдайда Fe-67,35% концентраты алынды.

Технические решения для реализации системы высокоточного спутникового позиционирования на карьерах

Балтиева А.А.[1], Раскалиев А.С.[2], Шамганова Л.С.[1], Съедина С.А.[1]
([1]Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ИГД им. Д.А. Кунаева», г. Алматы, Казахстан,
[2]ДТОО «Институт космической техники и технологий», г. Алматы, Казахстан)

В статье представлены технические решения для реализации системы высокоточного спутникового позиционирования, в частности создание постоянно действующей базовой станции (БС) глобальных навигационных спутниковых систем (ГНСС) на карьере. На данный момент разработка одной БС дифференциальной коррекции для промышленной эксплуатации на месторождении АО «ССГПО» финансируется Комитетом науки МОН РК по линии грантов на научно-технические проекты на 2018–2020 гг. и софинансируется частным партнером АО «ССГПО». Проект выполняется совместно с ДТОО «Институт космической техники и технологий».

Ключевые слова: карьер, высокоточное спутниковое позиционирование, гнсс, дифференциальная коррекция, опорная геодезическая сеть, спутниковая геодезическая сеть.

Введение

В настоящее время космические технологии позволили заменить многие наземные исследования, в том числе традиционные геодезические измерения. Геодезические пункты и знаки устанавливаются все реже, а GPS измерения стали неотъемлемой частью геодезических работ, в том числе и по той причине, что GPS-приёмники можно использовать на значительных расстояниях друг от друга. Применение GPS систем имеет и ряд других преимуществ: высокая скорость, мобильность, возможность проведения работ, даже при отсутствии прямой видимости между GPS-приёмниками.

Целью работы является обеспечение высокоточным позиционированием открытого месторождения, для определения геодезических координат с помощью современных спутниковых навигационных технологий в режимах реального времени и постобработки.

Решения по организации базовой станции дифференциальной коррекции. Базовая станция дифференциальной коррекции (БСДК) состоит из навигационного и передающего модулей [1,2]. Основные элементы этих модулей имеют следующее расположение на территории карьера [3]:

– закрепление антенны ГНСС навигационного модуля на конструкции исходного пункта «База» опорной геодезической сети карьера;

– расположение приемника ГНСС навигационного модуля в помещении маркшейдерской службы рудоуправления (РУ);

– расположение вычислительного устройства и радиомодема ультракоротко волновых (УКВ) сигналов передающего модуля в здании диспетчерской службы;

– закрепление направленной антенны УКВ сигналов передающего модуля на антенной мачте.

Необходимость организации БСДК в виде двух удаленных модулей, навигационного и передающего, расположенных соответственно в зданиях РУ и Диспетчерской, возникает по четырем причинам:

– постоянные взрывные работы на карьере делают нежелательным расположение навигационного модуля БСДК вблизи бортов карьера. Из-за сильных колебаний

невозможно гарантировать относительное постоянство координат фазового центра антенны ГНСС, закрепленной на геодезическом пункте опорной геодезической сети;

– для возможности проведения высокоточных спутниковых навигационных измерений в режиме реального времени на бортах и дне карьера, необходимо обеспечить передачу дифференциальных поправок с помощью радиосигналов, излучаемых антеннами GSM и УКВ, как можно с близкого расстояния от карьера. Для этой задачи лучше всего подходит антенная мачта Диспетчерской для размещения направленной антенны УКВ, а значит, здание Диспетчерской является оптимальным местом для расположения остальных частей передающего модуля БСДК;

– здание рудоуправления соответствует требованиям сооружений, на которых разрешается размещать пункты спутниковой геодезической сети (СГС) и постоянно действующие базовые станции дифференциальной коррекции;

– размещение приемника ГНСС навигационного модуля БСДК в помещении маркшейдерской службы, экономически целесообразно, так как снижает расходы на администрирование, поддержание работоспособности и обеспечение защиты оборудования от воровства и вандализма. В этом же помещении предполагается в будущем разместить центр дифференциальной коррекции (ЦДК), который также создается в рамках НИР «Разработка программно-технического комплекса системы высокоточного спутникового позиционирования для месторождения АО «ССГПО».

Информационные и программно-математические решения БСДК. В рамках БСДК формирование, передача и преобразование цифровых данных и основной информации организовано поэтапно следующим образом [4, 5]:

1) антенна ГНСС принимает и усиливает радиосигналы, передаваемые на частотных диапазонах с наземных космических аппаратов (НКА) GPS, ГЛОНАСС и BeiDou;

2) приемник ГНСС принимает сигналы с антенны и демодулирует сигналы GPS L1/L2, GLONASS L1/L2, BDS B1/B2/B3; декодирует из этих сигналов полезную информацию; производит оценочные измерения расстояний до видимых НКА GPS, ГЛОНАСС и BeiDou; решает основную навигационную задачу по определению координат фазового центра антенны ГНСС, затем сохраняет эти данные в памяти, и формирует дифференциальные поправки в виде RTCM и CMR сообщений;

3) вычислитель, на котором установлено ПМО по обработке навигационных измерений, получает поток корректирующей информации (КИ) по локальной сети Ethernet карьера от приемника ГНСС; далее поток КИ декодируется, и на основе декодированных данных формируется два параллельных потока;

4) радиомодем УКВ сигналов получает RTCM и CMR сообщения от вычислителя, модулирует их на заданную радиочастоту, и направляет КИ на направленную антенну, которая в свою очередь передает дифференциальные поправки через УКВ-радиолинию;

5) NTRIP сообщения из сети Интернет направляются на базовую станцию мобильного оператора «Activ» АО «Кселл», и передаются посредством соответствующей антенны, которая закреплена на антенной мачте возле здания Диспетчерской, через радиолинию GSM;

6) ровер, расположенный на борту или дне карьера, получает КИ через радиоканал УКВ и/или радиоканал GSM, и на основе полученных дифференциальных поправок и собственных спутниковых навигационных измерений, производит высокоточное вычисление своих координат в режиме RTK.

Описанный способ организации передачи данных в БСДК представлен на рисунке 1.

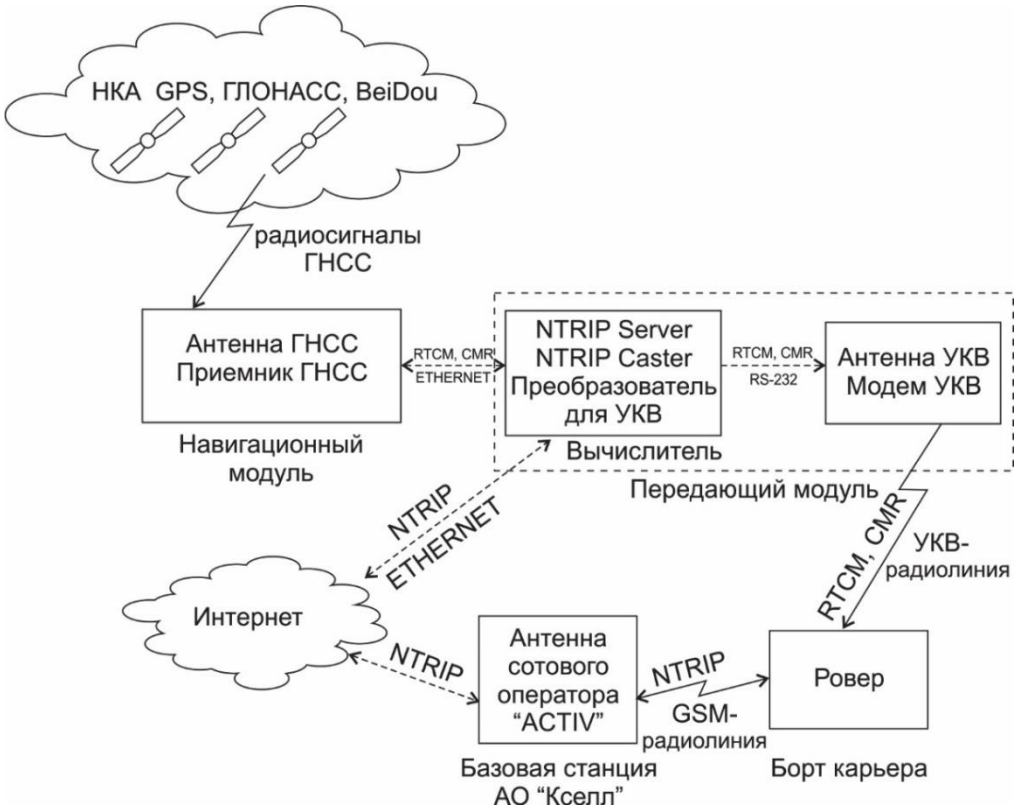


Рисунок 1 – Организация передачи данных в БСДК

В нашем случае, представленный способ организации передачи данных является наиболее экономически целесообразным. Он удовлетворяет всем функциональным требованиям, предъявляемым к БСДК, при этом максимально использует инфраструктуру, имеющуюся на территории исследуемого карьера.

Заключение

На данном этапе для месторождения АО «ССГПО» разработана проектная документация по созданию системы высокоточного спутникового позиционирования, которая позволит проводить измерительные работы маркшейдерской, геомеханической и геодезической служб с применением современного геодезического/геофизического оборудования [6].

Значимость проекта состоит в обеспечении высокоточным позиционированием объектов горных отводов и позволит решить две основные задачи открытого горного производства на ближайшую перспективу: увеличение производительности труда за счет внедрения цифровых технологий, и значительное повышение промышленной и экологической безопасности горных работ. Опыт реализации системы высокоточного позиционирования на Качарском месторождении позволит использовать его на других горных предприятиях Казахстана.

Источники

1 Балтиева А.А., Шоганбекова Д. А., Хуаан Фан. Тенденции применения глобальных навигационных спутниковых систем в Казахстане. Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Инновационные и наукоемкие технологии в строительной индустрии». 28-29 апреля. Алматы – 2016 г.

2 Руководящие принципы по организации референцной станции в сетях NGS (www.ngs.noaa.gov/CORS/Coop/the_details.html).

3 Кузьменко С. В., Шамганова Л. С., Ахмедов Д. Ш., Балтиева А. А. Информационно-навигационное обеспечение горных работ на карьерах Соколовско-Сарбайского горно- обогатительного производственного объединения // Горный журнал. 2018. № 5. С. 72–76. DOI: 10.17580/gzh.2018.05.11
4 Требования к станциям и центрам управления сети EPN, 2007 г.
5 L.S. Shamganova, A. A. Baltiyeva D. S. Akhmedov, E. S. Kalyuzhny. Development of a system of high-precision satellite positioning in the open-pit of Northern Kazakhstan // 18th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2018. Conference proceeding volume 18. Informatics, geoinformatics and remote sensing issue 2.2 – Albena, 2018, p. 723-728.
6 A. A. Baltiyeva, L.S. Shamganova, S. A. Sedina, K. K. Tulebayev. The choice of rational and effective technical tools when conducting the uniform combined geomonitoring for the open-pit mines //25th World Mining Congress 2018. – Astana, 2018, p. 1-10.

Повышение эффективности разработки месторождений полезных ископаемых путём совершенствования методологии их оценки

Беляков Н.Н.
(МГИ, МИСИС, г. Москва, Россия, PhD «York University» USA)

Показан методологический подход к созданию программного продукта для оценки горных работ при освоении твёрдых полезных ископаемых. Разработана концептуальная модель формирования целевого критерия при имитационном стохастическом моделировании на основе технологии Больших Данных.

Ключевые слова: эффективность, полезные ископаемые, параметры горных работ имитационное моделирование, оптимизация.

После появления в 80е годы прошлого века методики плавающего конуса, блочного моделирования и алгоритма Лерча -Гроссмана, началась. консолидация международного рынка программных продуктов для оценки горных работ. В большинстве случаев программные продукты имеют схожие блоки «*оптимизатор карьеров»*. В ряде случаев, предлагается возможность ограниченного расширения функциональности исследований с учётом конкретных особенностей разработки месторождений.

На рынке программных продуктов весьма редко предлагаются новые методические решения, что соответствует рыночному требованию получения максимальной прибыли при минимальных затратах.

Такая стабилизация рынка в большинстве случаев устраивает и пользователей программных продуктов. Часто, использование распространённых программных комплексов считается достаточным обоснованием назначать параметры горных работ.

В этой ситуации, единственной стороной, заинтересованной в повышении эффективности определения параметров разработки месторождений полезных ископаемых является владелец природных ресурсов.

За последние десятилетия произошли следующие существенные изменения, которые необходимо учитывать при оценке параметров горных работ:

- возросли масштабы горных работ и объемы инвестирования;
- увеличилась интегрированность предприятий в быстро меняющийся мировой рынок сырья;
- появились новые исследования в области планирования, управления анализа бизнес-процессов;
- увеличилась сложность и величина информационных потоков при освоении месторождений;
- развивались методологии обработки больших объёмов информации;
- повысилась квалификация специалистов планирования на всех уровнях оценки месторождений и планирования горных работ.

Совершенствование методологии оценки горных работ с учётом этих изменений позволит существенно повысить эффективность освоения месторождений твёрдых полезных ископаемых.

Одним из возможных способов повышения точности определения границ отработки является применение текущих экономических показателей при стохастическом имитационном моделировании разработки месторождений.

При сравнении традиционных графиков экономической оценки горных работ и их текущих аналогов в результате расчётов получаются различные значения показателей.

Это вызвано тем, что текущие показатели методологически в большей степени соответствуют задаче определения граничных значений.

Благодаря разработанной матричной системе структурирования целевых критериев, в расчётах могут использоваться синтетические деривативы, специальные корректирующие инструменты, в наибольшей степени отвечающие конкретным условиям исследуемого объекта.

Примером может служить показатель Текущая будущая средняя дисконтированная эффективность инвестиций с обратным этапным анализом.

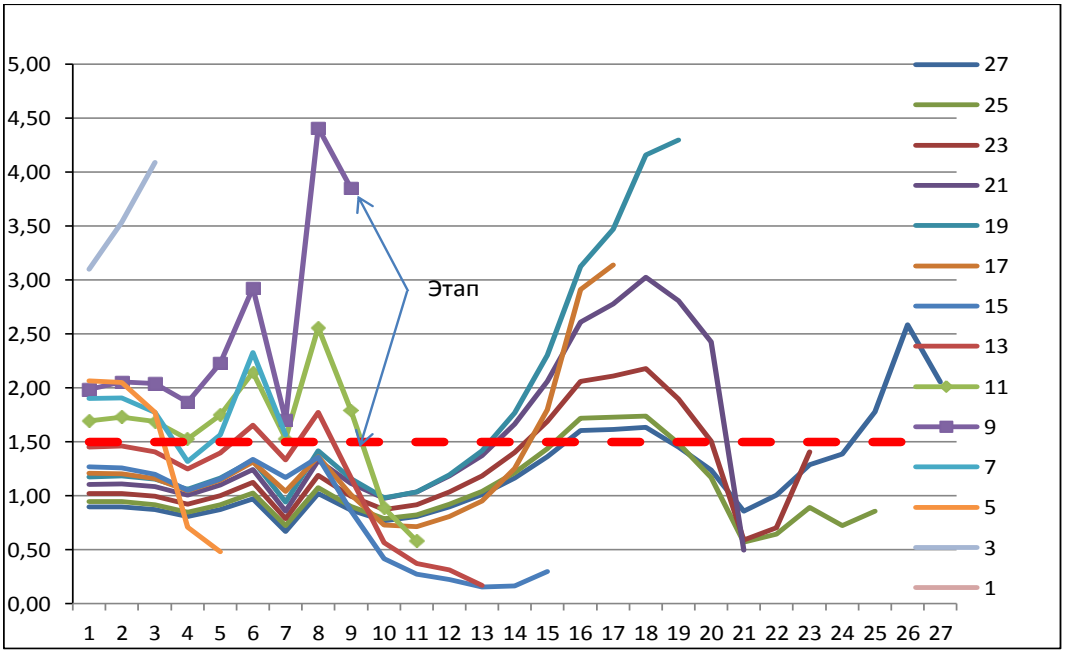


Рисунок 1 – Текущая будущая средняя дисконтированная эффективность инвестиций с обратным этапным анализом

На графике показано сокращение диапазона расчёта для каждого варианта жизненного цикла горного предприятия.

В общем случае, применение текущих экономических показателей позволяет увеличить эффективность горных работ в следующих направлениях:

бюджетные поступления; эффективность инвестиций; оптимизация финансового состояния предприятия; безопасность горных работ; социальные факторы; охрана окружающей среды и др.

Гибкость структуры модели предусматривают возможность подключения или исключения ряда инструментов, для технико-экономического анализа, в соответствие условиям решаемой задачи.

На основе анализа структурных особенностей горнодобывающего предприятия разрабатываются подсистемы анализа предприятия (риски, безопасность, рекультивация и т.п.

Сделав выбор инструментов на каждом структурном уровне концептуальной модели формируется целевая функция имитационного моделирования бизнес – процессов.

В качестве информационной основы предлагаемой методологии целесообразно использовать технологию Big Data (Больших данных). При этом, структурируются блоки матриц различного назначения, функциональные блоки управления, анализа и визуализации.

Использование передовых методов обработки информации позволяет при моделировании максимизировать следующие характеристики:

– непрерывность; системность; обоснованность; целенаправленность; чувствительность к изменениям; точность; объективность; информированность; итерационная цикличность; проверяемость, структурная гибкость.

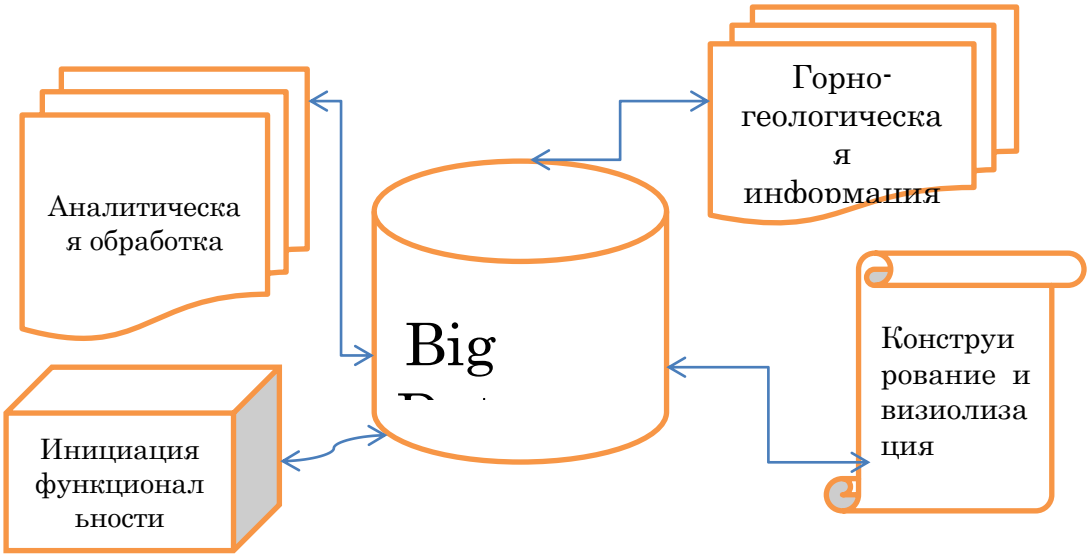


Рисунок 2 – Принципиальная структурная модель программного комплекса для определения основных параметров освоения месторождений

В ряде случаев для решений отдельных задач с целью повышения эффективности производства возможно исследование некоторых отдельных элементов предложенной методологии, что принесёт повышение эффективности горных работ в рамках отдельного локального исследования.

Технологии БД имеют конкурентные преимущества в работе с большим объёмов данных. Это позволяет не упрощать задачу оценки месторождений. При этом максимально используется всё доступное информационное пространство для максимально глубокого исследования.

Такой подход требует совершенствования организации информационных потоков и развития методологии анализа данных.

Предложенная концептуальная модель анализа горных работ основана на стохастическом имитационном моделировании сложного бизнес-процесса, на базе технологии Big Data с применением текущих показателей может быть применена для оценки любых бизнес – процессов в различных областях деятельности. Примером области применения предлагаемой методологии может быть оценка жизненного цикла различного оборудования. Эта задача имеет очень большое распространение в различных областях деятельности, связанных с эксплуатацией технических объектов. Такой подход в наибольшей степени соответствует требованию этапной переоценки жизненного цикла бизнес-процессов с учётом изменяющихся внешних и внутренних условий.

С целью получения максимального экономического эффекта от освоения минеральных ресурсов целесообразно максимально широкое применение предлагаемой методологии оценки параметров горных работ. Эта цель может быть достигнута путём создания программного продукта для оценки разработки месторождений твёрдых полезных ископаемых в различных условиях.

График денежного потока создания программного продукта показывает, что инвестиционный период составляет 3-4 года.

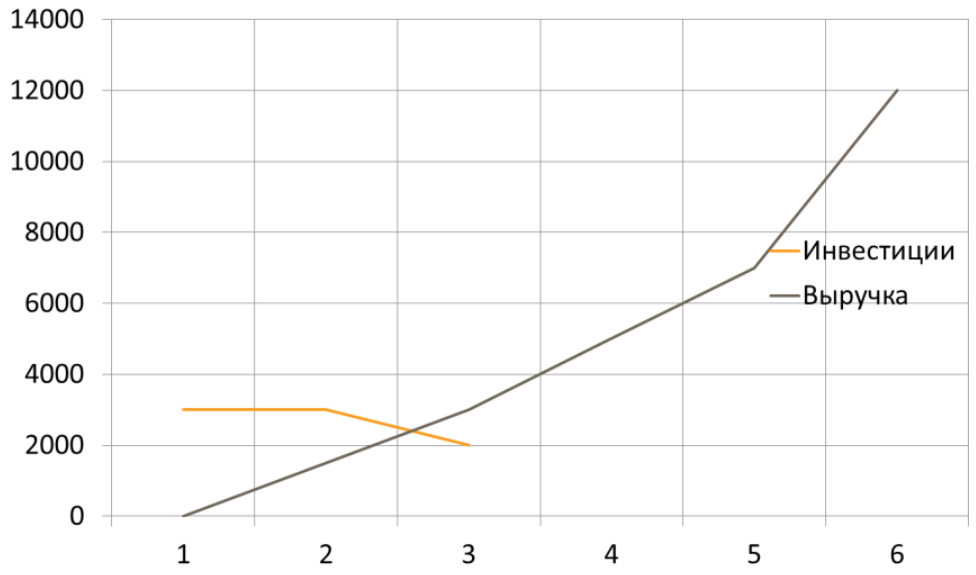


Рисунок 3 – График денежного потока создания программного продукта для оценки параметров горных работ.

Целевые сегменты потребителей такого программного продукта представлены тремя основными группами:

1. Организации эксплуатирующие месторождения твёрдых полезных ископаемых.
2. Проектные и консалтинговые организации анализирующие эффективность отработки месторождений.
3. Государственные организации обеспечивающие оценку и потенциальную эффективность разведанных месторождений твёрдых полезных ископаемых.

В соответствии с предложенной концепцией, новый программный продукт, будет иметь существенные преимущества перед конкурентами на международном рынке:

- более обоснованное методическое обеспечение алгоритма расчёта;
- повышение эффективности инвестиций в освоение месторождений;
- низкая стоимость программного продукта;
- соответствие требованиям государственных стандартов;
- простота использования и обучения ;
- быстрое развитие функциональности;
- замещение импортных программных продуктов;
- значительные перспективы развития за счёт структурной гибкости.

Таким образом, создание программного продукта на основе предложенных методических подходов позволит повысить эффективности эксплуатации месторождений твёрдых полезных ископаемых на 10 – 20%.

Развитие комбинированной системы разработки как ключевой фактор устойчивого развития добычи хромитов на больших глубинах шахт ДонГОКа

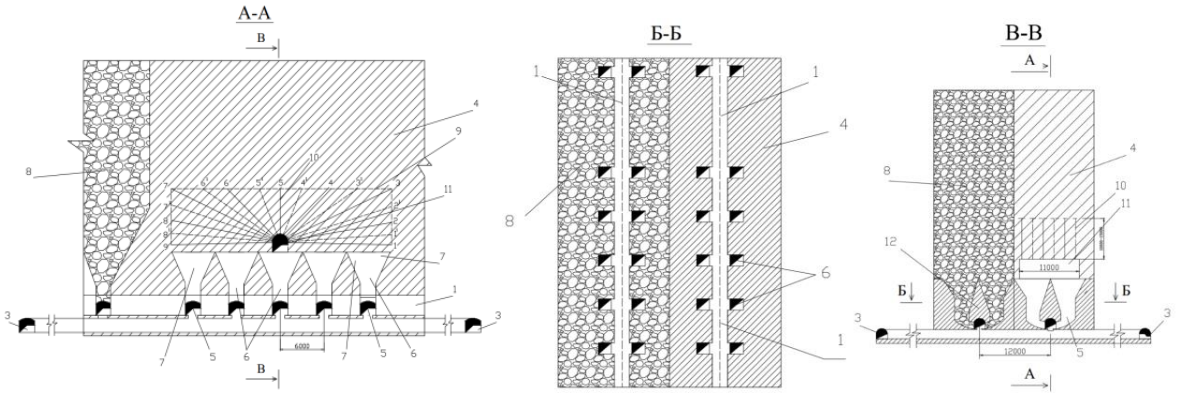
Бекбергенов Д.К.[1], Джангулова Г.К.[2], Бектур Б.К.[3], Сейдахметова Ж.И.[1], Дуйсенбаев Ж.[1]

([1]Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ИГД им. Д.А. Кунаева», г. Алматы, Казахстан, [2]КазНУ им. Аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан, [3]НИТУ им. К. Сатбаева, г. Алматы, Казахстан)

В статье отражены вопросы развития добычи хромитов с разработкой комбинированной системы разработки и методических рекомендаций в производственных условиях. Предложенная технология позволит существенно повысить эффективность разработки подземным способом на шахтах ДонГОКа. Для повышения эффективности отработки запасов на глубоких горизонтах, снижения себестоимости закладочных работ без ухудшения товарной ценности добытой руды ИГД им. Д.А. Кунаева предложена технологическая схема комбинированной геотехнологии подземной разработки в условиях сильнотрещиноватых и неустойчивых рудных залежей на больших глубинах шахт ДонГОКа.

Ключевые слова: комбинированная система разработки, устойчивое развитие добычи хромитов, геотехнология, большая глубина шахт.

На шахте «Десять лет независимости Казахстана» («ДНК») ДонГОКа, в условиях возникшего высокого горного давления требуются значительные затраты на поддержание, крепление и перекрепку выпускных горных выработок, при этом возникает повышенная опасность ведения подземных горных работ. Существующая технология с самообрушением руды исчерпала свои технические возможности и недостаточно соответствует остаточно соответствует новым горнотехническим условиям (рисунок 1).



1 – штрек скреперования; 2 – погрузочный орт; 3 – откаточный штрек; 4 – рудное тело; 5 – ниша; 6 – дучка; 7 – воронка; 8 – самообрушенная рудная масса; 9 – контуры подсеченного объема к самообрушению; 10 – веера скважин для взрывания подсеченного объема; 11 – подсечной штрек; 12 – надштрековый целик

Рисунок 1 – Способ подземной разработки системой с самообрушением руды

Данная система разработки длительное время традиционно считается основной технологией добычи руд на шахтах ДонГОКа и эффективность этой системы связана с решением задач геомеханического обеспечения устойчивости горных выработок в днище блока, снижением опорного давления возрастающего с началом очистных работ,

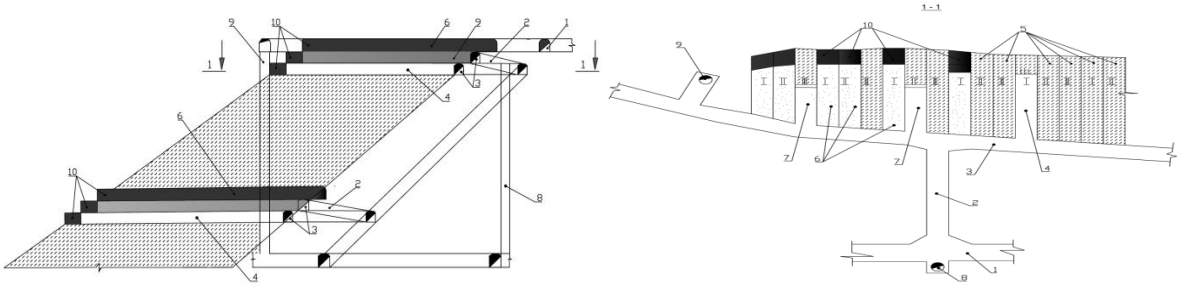
выбором и обоснованием оптимальной конструкции днища блока, порядка отработки смежных добычных единиц и составлением планограммы выпуска руды.

Дальнейшая добыча хромитов на ДонГОКе будет отрабатываться в глубокозалегающих структурнонарушенных массивах, а также в техногенно-опасных горнотехнических условиях. По выводам института “ВИОГЕМ”, почти половина шахтного поля месторождений «Миллионное» и «Алмаз-Жемчужина» сложены породами крайне низкой устойчивости. Породы средней и низкой устойчивости занимают островное положение и приурочены к центральным частям крупных блоков, ограниченных тектоническими нарушениями [1-4].

По выбору технологических вариантов разработки месторождения, изыскания путей преодоления негативных сторон горно-геологических условий и повышению общей эффективности подземной добычи хромитов были выполнены работы многими институтами и лабораториями — ИГД им. ДА. Кунаева, ИГД Уро РАН, Усть-Каменогорским Институтом «КАЗГИПРОЦВЕТМЕТ», Институтами ВИОГЕМ и ВСЕГИНГЕО, а также собственными силами научно-исследовательской группы комбината ДонГОК. Эти исследования принесли ожидаемые результаты, и в соответствующем периоде отвечали предъявляемым требованиям. Дальнейшая добыча хрома и наращивание производственных мощностей на шахтах ДонГОКа связаны с вовлечением в эксплуатацию все более глубоких залежей [5-8] . Переход на большие глубины несет за собой ужесточение горнотехнических условий, главным образом геомеханических и также технологических. Это, в свою очередь, вызывает новые трудности в обеспечении безопасных условий труда, еще более негативно сказывается на трудоемкости работ и на показателях качества и полноты извлечения, и в итоге влечет за собой рост себестоимости добычи. Таковы основные насущные проблемы разработки хромитовых месторождений Кемпирсайского массива.

Новым техническим решением института КАЗГИПРОЦВЕТМЕТа стало применение технологии добычи с твердеющей закладкой при переходе горных работ на более глубокие горизонты шахты «ДНК». Проектом были скорректированы [9,10] схема вскрытия, порядок подготовки и отработки запасов месторождений «Миллионное» и «Алмаз-Жемчужина».

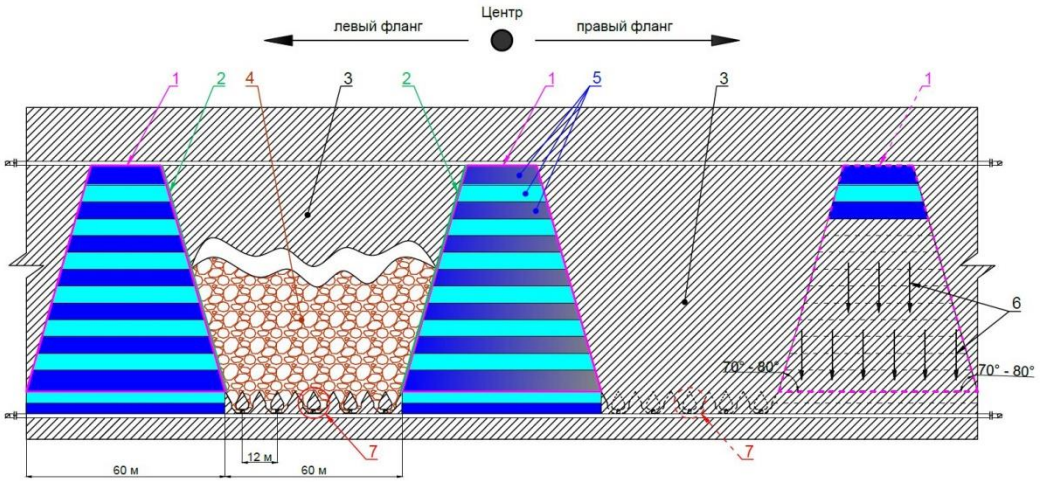
В настоящее время, институтом «ВНИИЦВветмет» проводятся опытно промышленные испытания на шахте ДНК месторождения «Первомайское». Данный способ отработки месторождений на участках с сильно трещиноватыми и неустойчивыми массивами шахтного поля на глубине горизонтов свыше 500-600м системой нисходящей горизонтальной слоевой системой разработки с закладкой выработанного пространства под искусственным перекрытием показан на рисуноке 2.



1 – транспортный штрек; 2 – наклонный съезд для въезда на каждый слой; 3 – разрезной слоевой штрек; 4 – заходки; 5 – рудоспуск; 6 - искусственное перекрытие; 7 - рудные целики; 8 - заходки второй очереди; 9 – заложенные заходки; 10 – вентиляционно-ходовая восстающая (ВХВ)

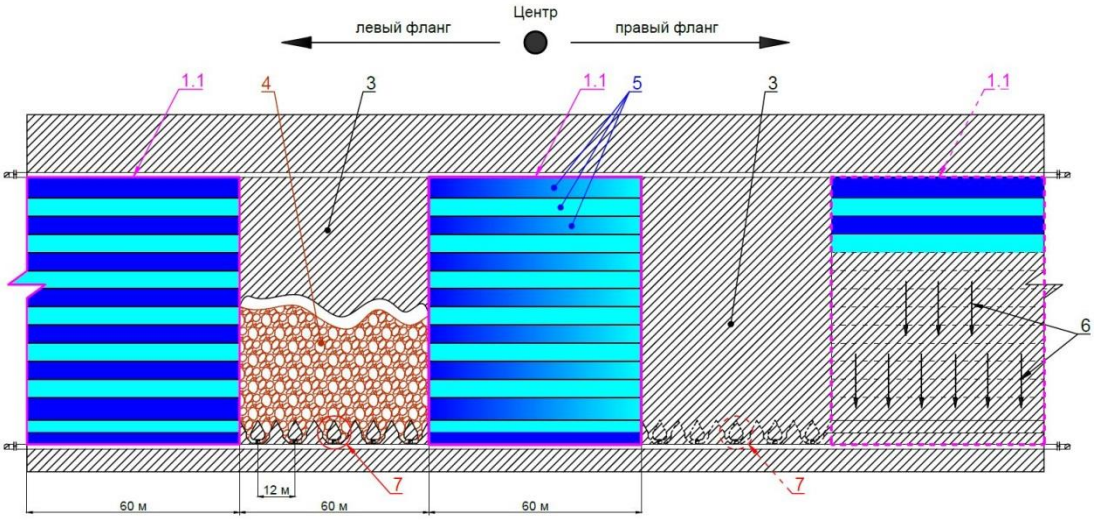
Рисунок 2 – Горизонтальная нисходящая слоевая система разработки с закладкой выработанного пространства под перекрытием искусственного перекрытия

Исходя из достоинств и недостатков применяемых систем разработки на шахтах ДонГОКа для устойчивого развития подземной добычи хромитов в условиях этажа -240м/-640 м месторождении «Алмаз-Жемчужина» и «Миллионное» нами предлагается комбинированная геотехнология (рисунок 3 и 4).



1 – трапецеевидная форма блока; 2 – угол наклона стенок боковых границ блока; 3 – соседние блоки; 4 – технология с самообрушением руды; 5 – слои закладочного массива; 6 – направления нисходящего порядка отработки запасов; 7 – горизонт выпуска руды

Рисунок 3 – Предлагаемая трапецеевидная схема комбинированной геотехнологии с рационально-эффективной отработкой запасов руды в глубоких и сложно-обособленных хромитовых залежах



1.1 – прямоугольная форма блока; 3 – соседние блоки; 4 – технология с самообрушением руды; 5 – слои закладочного массива; 6 – направления нисходящего порядка отработки запасов; 7 – горизонт выпуска руды

Рисунок 4 – Предлагаемая типовая прямоугольная схема и порядок отработки в глубоких хромитовых залежах подземной комбинированной геотехнологией

Сущность предлагаемой комбинированной геотехнологии заключается в следующем: для повышения эффективности очистных работ производится разделение отрабатываемых залежей на участки с ведением фронта горных работ в шахматном порядке в пределах этажа системой нисходящей горизонтальной слоевой закладкой выработанного пространства под искусственным перекрытием (рисунок 2) и технологией с самообрушением руды (рисунок 1), обеспечивающей рациональное

освоение запасов из недр в условиях глубоких рудных залежей мощностью более 80 м и сильно-трещиноватыми и неустойчивыми рудными запасами и вмещающими породными массивами.

В данном варианте комбинированной подземной геотехнологии с высокой полнотой выемки руды и рационально-эффективной отработкой в глубоких и сложно-обособленных рудных залежах очистные камеры располагаются вкрест простирания рудного тела.

С развитием фронта горных работ в пределах этажа разработка производится от центра к флангам в горизонтальном и нисходящем порядке. В первую очередь отрабатывается центральный блок (1, рисунок 3) системой разработки с закладкой выработанного пространства под искусственным перекрытием, имеющую форму трапеции (рисунок 3) отличающиеся от типового варианта (рисунок 4), с углом наклона стенок боковых границ блока 70-80^0 от верхнего слоя отработки под углом естественного откоса. Это повышает устойчивость закладочного массива при отработке запасов первичного блока (1, рисунок 3) и улучшает процесс самообрушаемости массива сильнотрещиноватых руд при отработке запасов соседних блоков (3 рисунок 3) технологией с самообрушением руды (4, рисунок 3) в этаже сразу после формирования закладочного массива в шахматном порядке в предшествующих блоках.

Для увеличения производительности добычи руды отработка запасов первичных блоков (рисунок 3 и 4) производится сверху вниз несколькими слоями закладки, согласно технологической схеме представленной на рисунке 1, от центра до флангов несколькими блоками по этажу с оставлением участков запасов соседних блоков к вторичной их отработке. Соответствующие параметры днища блоков рассчитываются исходя из технологических выработок оптимальных для выпуска самообрушенного рудного массива из эксплуатационных блоков технологией с самообрушением руды (3, рисунок 3) на данном горизонте выпуска.

После формирования закладочного массива в первичных блоках, в оставленных между ними участках, из днища (7, рисунок 3) соседнего вторичного блока (3, рисунок 3) производится выпуск самообрушенного рудного массива технологией с самообрушением руды (согласно технологической схеме представленной на рисунке 3).

Принятый порядок ведения очистных работ на этаже с комбинированной геотехнологией (рисунок 3), связанный с закладочной работой (рисунок 1) и самообрушением руды (рисунок 2) обеспечит дополнительную устойчивость наклонного обнажения искусственного массива за счет наклона стенок (рисунок 3) первичного блока при уменьшении твердеющей смеси до 40% от объема закладки, а также на этаже в соседнем блоке подготовительно-нарезные работы остаются без изменения к увеличенному объему самообрушения рудного массива в комбинации с технологией с самообрушением руды.

Технико-экономический анализ показал целесообразность перехода и порядок ведения очистных работ с комбинированной геотехнологией (рисунок 3), где при годовой добыче подземного рудника 1,0 млн. тонн хромитовой руды, экономия составит 183 млн. тенге.

Все это позволит повысить безаварийность и безопасность эксплуатации месторождения, уменьшить затраты на их поддержание и исключить затраты на дорогостоящие работы по креплению. Развитие комбинированной системы разработки как ключевой фактор устойчивого развития добычи хромитов позволяет ведение горных работ на больших глубинах шахт ДонГОКа и может быть применен при разработке рудных месторождений Республики Казахстан с аналогичными горно-геологическими условиями.

Источники

1 Bekbergenov, D.K., Dzhangulova, G.K. & Kabdeshev, A.N.. The method of calculating lining level colliery workings during underground mining of chromite deposits (2013).

2 Bekbergenov D.K., Dzhangulova G.K., Aimbetov M.M., Tretyak A.V., Kabdeshev A.N. Problems and Outlooks of Uncontrolled Caving Technology with Artificial Stope Sill in the Conditions of Deep Horizons of mines of the Donskoy mining and processing plant // Mining Magazine of Kazakhstan. (2014).

3 Bekbergenov D.K., Dzhangulova G.K.,Kasymhanova K.M., Toktarov A.A., Bektur B.K. Perspective Technology of Developing Ore Reserves at Kazakhstan Mines Using the System of Uncontrolled Caving // Bulletin of the RK National Academy of Sciences.(2016).

4 Bekbergenov D.K., Jangulova G.K., Study of the effect of refining on the sustainability of the level of the system with ore self-miningon the deep levels of the “DNK” colliery/ International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCIET) (2019)

5 В.И. Бояркин, Б.В. Шрепп и др. Исследование проявления горного давления на призабойный массив при одностадийной вымке// Горный журнал. (1972)

6 В.В. Аршавский, В.И. Хуцишвили и др. Опыт управления горным давлением на подземных рудниках Талнаха // Горный журнал. (2001)

7 Проблемы комплексного освоения суперкрупных месторождений стратегического сырья // Трубецкой К.Н., Каплунов Д.Р., Рыльникова М.В., Радченко Д.Н. и др. / Под редакцией академика РАН К.Н. Трубецкого, член-корреспондента РАН Д.Р. Каплунова / Москва, 2006

8 Рыльникова М.В., Горбатова Е.А., Емельяненко Е.А. Условия и процессы вторичного минералообразования при эксплуатации медно-колчеданных месторождений. – М.: УРАН ИПКОН РАН, 2009. – 185 с.

9 «КАЗГИПРОЦВЕТМЕТ», Проект том 2, книга 3, Усть-Каменогорск. 2003. - с.

10 Correction of the Project: Explanatory Note. Vol. 2, Book 3, Part – Technological Solutions (mining, mining mechanical). KAZGIPROTCVETMET. Ust-Kamenogorsk, (2011).

Инновационная технология извлечения меди из охранных целиков

Битимбаев М.Ж. [1]***, Орынгожа Е.Е.*** [2]***, Орынгожин Е.С.*** [3]

([1]Национальная инженерная академия Республики Казахстан, [2]Алматинский университет энергетики и связи , [3]Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ИГД им. Д.А. Кунаева», г. Алматы, Казахстан)

При применении камерно-столбовой системы разработки на верхних горизонтах Жезказганского месторождения в целиках оставлен большой объем богатой руды. Авторами предложена технология извлечения меди из целиков методом выщелачивания с последующим укреплением целиков для повышения их несущей способности. В статье описан метод для расчета процесса цементации трещин целика, учитывающий упругие деформации трещиноватых пород.

Ключевые слова: технология, целики, выщелачивание, цементация, порода, медь.

Развитие горнодобывающей промышленности Казахстана происходит на фоне снижения содержания металлов в рудах, увеличения глубины отработки и вовлечения в добычу и переработку руд сложного вещественного состава. В тоже время значительные запасы металлов оставлены в охранных и опорных целиках. Так, в процессе разработки месторождений меди (в частности Жезказганских) камерными системами разработки в целиках верхних горизонтов оставлено порядка 30% меди высокого качества [1]. Эти целики представляют определенный интерес для повторного извлечения меди способом выщелачивания.

При использовании камерно-столбовой системы разработки на верхних горизонтах Жезказганского месторождения в целиках оставлена наиболее богатая руда. Учитывая то, что целики верхних горизонтов достаточно давно работают под нагрузкой, вследствие чего разбиты сетью макро и микро трещин, а также подвергались окислению (кислород воздуха, шахтные воды), считаем целесообразным создание технологии добычи меди из целиков ориентировать на целики Жезказгана.

Учитывая то, что после завершения процесса извлечения меди из целиков их необходимо укрепить, ниже дается метод расчета цементации трещин целика с учетом упругих деформаций трещиноватых пород [2].

Нагнетание цементной суспензии в трещины целика будет осуществляться по скважинам, ранее использованным для выщелачивания, под высоким избыточным давлением. Давление инъекции будет увеличивать раскрытие трещин, тем самым оказывать значительное влияние на процесс цементации. Влияние деформационного поведения пород целика на процесс инъектирования глиноцементных суспензий, заключающееся в относительном увеличении радиуса тампонажа, подлежит исследованию [3].

Рассмотрим нагруженное состояние осадка цемента, заполнившего трещину в цементируемом массиве горных пород (рисунок 1).

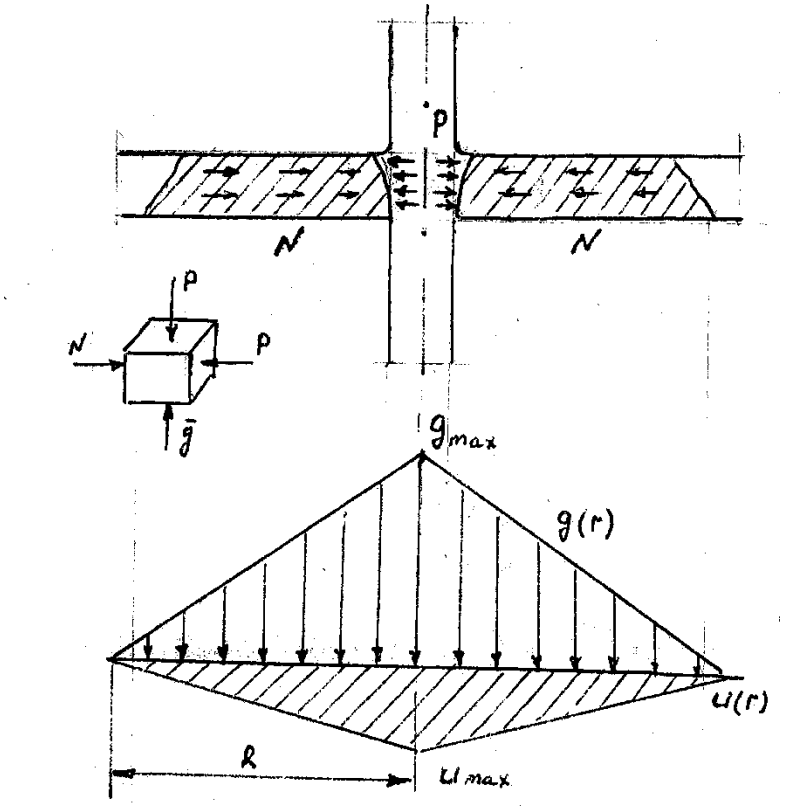


Рисунок 1 – Схема расчета упругой деформации стенок трещины под давлением инъекции

Со стороны скважины на осадок действует давление P, создаваемое цементационным насосом. Адгезия цементных частиц со стороны трещины приводит к возникновению сил сопротивления сдвигу N, которые удерживают осадок в равновесии [3]. Схема нагружения единичного элемента осадка показывает, что на верхнюю и нижнюю стенки трещины действует распределенная нагрузки, величина которой максимальна у скважины и уменьшается до нуля на границе заполнения трещины осадком:

$$g(r)= p-nr, \tag{1}$$

где g(r) – нагрузка, распределенная по радиусу r; n – постоянный коэффициент.

Радиусом скважины по сравнению с радиусом распространения цемента можно пренебречь. Задача определения перемещения (деформации) границы упругого пространства под действием нагрузки решена Буссинеском:

$$U(r) = \frac{1-\nu^2}{\pi E}\iint_{\Omega} g(r)drd\varphi = \frac{1-\nu^2}{\pi E}\left[\iint_{\Omega} pdrd\varphi - n\iint_{\Omega} rdrd\varphi\right], \tag{2}$$

где U(r) – величина деформации; V– коэффициент Пуассона; E- коэффициент упругости среды; r, φ – полярные координаты; Ω – область нагружения.

При повторном извлечении меди из целиков большое значение приобретает методика определения устойчивых параметров целиков, потолочин камер и всей геомеханической системы в целом, а также формирование прочностных и деформационных требований к горным породам, слагающим опорные целики и кровлю камер [3].

Не анализируя разработанные многочисленные методики расчета размеров камер и целиков (они достаточно подробно изложены в технической литературе), рассмотрим решение объемной задачи напряженно- деформированного состояния системы «кровля-целики» [1].

При разработке модели за основу принято положение о совместности работы всех элементов системы как единой совокупности взаимодействующих элементов. Исходя из этого, механико-математическая модель предложена в виде жесткой плиты, свободно опирающейся по контуру, лежащей на упругом основании и подверженной действию равномерной поперечной нагрузки и боковым (тектоническим) усилиям в срединной плоскости в двух направлениях. Выбранная механическая модель системы позволяет использовать для расчета напряженно- деформированного состояния ее элементов положение теории пластин. При этом принимается, что деформирование этих элементов происходит в упругой области. Тогда для описания взаимосвязи реактивных условий P упругого основания (целиков) и прогиба *x* справедлива гипотеза Винклера [3]:

$$P([x, y) = k\omega(x, y) \tag{3}$$

где к – коэффициент (модуль) основания.

В данной системе опорные целики и потолочина деформируется неравномерно. Это определяется их сопротивляемостью нагрузкам и обусловлено видами напряженного состояния (сжатия опорных целиков и растяжение потолочины). Потолочина камер находится в объемном напряженном состоянии, опорные целики – в одноосном напряженном состоянии. Коэффициент с учетом этого обстоятельства:

$$K = \frac{E}{(1-2\mu)h_ц}(\lambda_1 + \frac{1-2\mu}{1-\mu^2})\lambda_2 \tag{4}$$

где E – модуль упругости; μ – коэффициент Пуассона; $h_ц$ – высота целиков; λ_1 и λ_2 – отношение площадей пролета камеры и опорных целиков, работающих соответственно в объемном и одноосном напряженном состоянии, к площади всего упругого основания.

Далее рассмотрим напряженное состояние целика, поддерживающего кровлю очистной камеры. Распределение напряжений в целиках горной породы подчиняется законам механики грунтов. Изменение бокового отпора:

$$\frac{d\delta_x}{dx} = \frac{2(C + \delta_x tg\varphi)}{h_ц}, \tag{5}$$

где x – расстояние от свободной поверхности до исследуемой точки внутри целика, $h_ц$ –д высота целика.

Справедливость этого уравнения следует из того, что возрастание бокового отпора происходит в результате действия сил сцепления, а также сил трения, действующих по верхней и нижней контактным плоскостям рассматриваемого элемента Δa целика. Соотношение между $\delta_x u \delta_z$ выражается формулой [3]:

$$\frac{d\delta_z}{d\delta_x} = \frac{1+\sin\varphi}{1-\sin\varphi}. \tag{6}$$

Исключая $d\delta_x$ из (5) и (6) получаем:

$$\frac{d\delta_x}{dx} = \frac{1+\sin\varphi}{1-\sin\varphi}\frac{2(c+\delta_z tg\varphi)}{h_ц}.$$

Интегрирование этого уравнения даст:

$$\delta_z = \frac{C}{tg\varphi}\left[(1+\frac{2\sin\varphi}{1-\sin\varphi})\right]e^{\frac{2tg\varphi(1+\sin\varphi)x}{h_ц(1-\sin\varphi)}} - 1$$

причем постоянная интегрирования определяется из условия, что $\delta_x = 0$ при x=0 и, следовательно, δ_x принимает значение , определяемое формулой:

$$\frac{\delta_2 + \frac{C}{tg\varphi}}{\delta_x + \frac{C}{tg\varphi}} = \frac{1+\sin\varphi}{1-\sin\varphi}. \quad (7)$$

Полученное уравнение показывает, что δ_x возрастает в целике экспоненциально, т.е. безгранично и, более того, не зависит от глубины.

Максимальное напряжение в целиках круглой формы радиуса r и высоты $h_ц$, при $h_ц < rtg\alpha$, где α – угол разрушения, рекомендуется определять по зависимости:

$$\delta_{мах} = \frac{Q}{\pi r^2}\sqrt{\frac{6a}{(a+1)(2a+1)}}, \quad (8)$$

где Q – полная нагрузка на целик $a = \frac{r}{h_ц}tg\alpha$.

Для определения эффективной толщины кровли камеры между опорными целиками рекомендуется следующая зависимость

$$t = \frac{\gamma}{24E(\omega_2 - \omega_1)}(l_2^4 - l_1^4), \quad (9)$$

где γ – объемный вес горной породы; $(\omega_2-\omega_1)$ – увеличение прогиба; l_1 и l_2 – полупролеты кровли до и после увеличения размеров.

Использование разрабатываемой авторами инновационной технологии извлечения меди из охранных целиков без нарушения их целостности с одновременным повышением прочности и несущей способности, позволит получить без существенных капитальный затрат, дополнительно значительное количество сравнительно дешевой меди.

Источники

1 Пат. 44610 РК. Способ подземного кучного выщелачивания медных и серебросодержащих руд / Алтаев Ш.А., Ненашев Н.В., Орынгожин Е.С., Кадырсизов Н., Жангалиева М.Ж., Абдрахманов Д.; опубл. 19.06.2003.
2 В.А. Рабинович. Краткий химический справочник. М.: Химия, 1991. – 84с.
3 Битимбаев М.Ж., Орынгожин Е.С., Абдугалиева Г.Ю., Ненашев Н.В. Химическая кольматация и способы ее устранения при подземном выщелачивании металлов. //Сборник трудов ИГД им. Д.А. Кунаева «Научно-техническое обеспечение горного производства». – 2012. – Т.81. – №83. – С.150-156.

Перспектива использования гидроимпульсного дробления негабаритов на выпуске из очистных блоков и бункеров

Гуменников Е.С., Буктуков Н.С., Машатаева Г.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ИГД им. Д.А.Кунаева», г. Алматы, Казахстан)

В статье приводится анализ эффективности гидроимпульсного разрушения крепких и абразивных пород относительно существующей буровзрывной технологии, а также процессов разрушения стальными снарядами. Работа посвящена решению проблем дистанционного дробления безвзрывным способом на основе модернизации экспериментального образца гидропушки (бутобой), разработанного в ИГД им. Д.А.Кунаева.

Ключевые слова: гидроимпульсные устройства, разрушение горного массива.

Буровзрывная технология на очистных работах производит большой выход крупнокусковой фракции, которая на выпуске из очистных блоков создаёт большие проблемы закупоркой выпускных выработок негабаритными кусками и далее необходимостью ликвидировать пробки накладными взрывами, а затем таким же образом разделывать их, причём зачастую на пути их гравитационной транспортировки. Особенно в этих случаях на производстве подрывов материальных пробок по статистике происходит наибольшее число случаев тяжёлого и смертельного травматизма.

Вторичные взрывные работы на выпуске требуют дополнительного времени проветривания, что снижает показатели производительности на выдаче руды и отрицательно влияют на экологическую безопасность рудничной атмосферы.

На открытых работах целью проекта является своевременная очистка экскаваторных площадок от негабаритов, мешающих нормальной работе транспортных средств и самих экскаваторов.

Устранение тяжёлого травматизма на выпуске горной массы из очистных блоков или ёмкостных бункеров, а также повышение производительности и экологической безопасности на подземных добычных работах мы видим в использовании дистанционного дробления негабаритов выбросами водяных снарядов (коротких струй) высокой энергии.

Проблему дистанционного дробления безвзрывным способом предлагается решить модернизацией существующего экспериментального образца гидропушки конструкции ИГД им. Д.А.Кунаева (Рисунок 1), у которого породоразрушающим инструментом является водяной снаряд, выбрасываемый из аэродинамического канала со сверхзвуковой скоростью.

В рудоочистных выработках, например, скреперных, в которых осуществляется перегрузка взорванной горной массы из очистных блоков на откаточные выработки, бутобой - гидропушка подвешивается к кровле или стенке выработки на монорельсе вне зоны действия транспортных средств.

Аналогичным способом бутобой навешивается перед выпуском из бункера. При этом управляющий манипулятор обеспечивает необходимое продвижение сопла гидропушки внутрь выпускной выработки для разрушения образовавшейся пробки из некондиционных кусков.

Для дистанционного разрушения негабаритов на карьерах бутобой - гидропушка встраивается в выдвижную колонну, смонтированную на рукояти малого экскаватора, например трактора «Беларусь».

Устройство оборудовано гидроимпульсным породоразрушающим органом с ударной мощностью 250 -300 кДж. Дистанции до разрушаемого объекта до 5 м.

Рисунок 1 – Гидроимпульсный проходчик газификационных скважин

При использовании устройства на карьерах дистанция до разрушаемого объекта может увеличиваться до 15 м за счёт выдвижения колонны с гидропушкой из направляющих.

Гидроимпульсный бутобой содержит мощный тепловой генератор, который за счёт перегрева жидкости на одном из водозаполненных участков полости ствола, создает за 2-3 секунды гидростатическое давление воды в полости ствола до 300 мПа.

Затем в соответствии с заданным давлением срабатывает запорный клапан и струя воды, преобразуемая в аэрогидродинамическом тракте в цилиндр, выбрасывается из сопла на разрушаемый объект со скоростью порядка 650-700 м/с.

Расход воды до 5 $м^3$/ч при непрерывной работе. Расход электроэнергии за один выстрел 0,25 кВт/ч.

Расчётная техническая производительность бутобоя по разделке негабаритов с крепостью f = 15 единиц при частоте выстрелов 12 $^1/$ мин. составляет порядка 180 $м^3$/час.

На основе экспериментального образца (Рисунок 1) предусматривается создание опытного образца мощного и одновременно малогабаритного бутобоя с дистанционным способом разрушающего воздействия на негабаритные куски горной массы. А по мере развития – создание средств навески и управления модифицированным устройством на различные базовые машины, как для подземных, так и открытых горных работ.

Новая технология заменит существующий способ разрушения негабаритов на выпуске накладными зарядами ВВ с соответствующими затратами времени на проветривание выработки, при этом полностью обеспечит безопасные технологические и экологические условия для подземного персонала. А также заменит существующий способ подрыва рудных пробок в выпускных дучках, создаваемых заклиниваемыми негабаритными кусками руды, навеской и подрывом пакетов ВВ, который в настоящее время повсеместно используется вручную с большим риском для жизни взрывников.

Использование гидроимпульсного бутобоя обеспечит дистанционно оперативную и безопасную разделку негабаритов непосредственно в процессе выпуска.

Позволит увеличить производительность на добыче в среднем на 10-12% и главное – ликвидировать тяжёлый травматизм на этом участке горных работ.

При наличии большого объёма научных разработок в мировой практике в области гидроструйного разрушения твёрдых материалов сведений разработок подобных конструкций, разрушающих крепкие и самые крепкие горные породы сверхзвуковыми водяными снарядами в мировой науке и практике не существует.

Ввиду сложности внутриагрегатных процессов и их зависимости от многочисленных факторов, связанных с уровнем электроснабжения, с высокой температурой и сверхвысоким гидростатическим давлением, скачками местных гидравлических сопротивлений, а также с конструктивными решениями самого устройства, определяющим методом исследований являются экспериментальные.

Для данных условий используемая методология при выполнении Проекта является проектно-конструкторская разработка и 2-х стадийное создание гидроимпульсного устройства большой мощности, конструкции навески на несущие элементы, механизма передвижения и кинематические возможности манипулятора бутобоем.

Эффект от внедрения новой технологии заключается в создании безопасных условий для персонала, обслуживающего работы по выпуску горной массы из очистных блоков или бункеров. Достигается экологическая безопасность рудничной атмосферы при существенном повышении производительности в транспортном звене горного производства.

Дальнейшее развитие теории и практики гидроимпульсного разрушения крепких горных пород представляет возможность для прорывных результатов в развитии горной науки. В частности, возможность прорывного результата следует ожидать при дальнейшем развитии новых более мощных средств гидроимпульсной отбойки крепких горных пород и руд поточным способом. Имеется существенный задел по созданию проходческо-добычных комбайнов на базе породопогрузочных машин непрерывного действия типа ПНБ -3К, 3Д, при оснащении их мощным гидроимпульсным органом разрушения самых крепких массивов.

Особенно значительным вкладом в развитие науки и технологии следует ожидать в части технико-технологического обеспечения для вовлечения в эффективную отработку более 2000 малых или малорентабельных золоторудных и редкометальных месторождений Казахстана и множество различных месторождений в других странах.

Применение гидроимпульсных проходческо-добычных комбайнов позволит значительно снизить сроки освоения и отработки месторождений, а это в свою очередь на 25-30% снизит себестоимость продукции только за счёт сокращения затрат, прямо зависящих от сроков подготовки месторождений.

Источники

1 Криворотько О. Д., Петраков А. И., Голитенко М. И. Проведение выработки комбайном с импульсным водомётом. М., «Уголь Украины» №7, 1977. -С.24.
2 Прохоров Е. Н. Разрядник высокого давления с кольцевыми электродами. Доклады научно-технической конференции по итогам НИР за 1966–67 гг. Секция электроэнергетическая. Подсекция «Техника высоких напряжений». МЭИ, 1967. С.127-131.
3 Атанов Г. А. Газодинамика импульсного водомёта. Диссертация к.т.н. Донецк, 1968г.
4 Кораблёв. А.А. Краткий обзор развития импульсной техники в горном деле. Кн. «Разрушение горного массива машинами взрывоимпульсного действия», 1974 г.
5 Петраков А.И., Криворотько О.Д. «Разрушение горных пород импульсными струями», М., «Уголь Украины» №3, 1975 г.

6 «Применение водяных струй высокого давления (результаты исследовательских и проектных работ в лабораториях университета Миссури Вола)», Эссен, ФРГ, «Глюкауф», №1, №16, 1980 г.
7 Третий международный симпозиум по технологии струйной резки. Эссен, ФРГ, «Глюкауф», 1976 г.
8 Фармер И, Аттевелл П., «Разрушение пород высоконапорными струями воды», М., Периодический сборник переводных иностранных статей «Механика» №4, 1967 г.

Исследование деформационных процессов в эксплуатационных выработках в зависимости от горно-технологических параметров разработки

Демин В.Ф., Исабек Т.К., Абеков У.Е., Кайназарова А.С.
(Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан)

Представлены результаты исследований деформационных процессов вокруг подземных горных выработок в условиях шахт УД АО «АрселорМиттал Темиртау». На основании результатов исследований разработан паспорт крепления для технологии крепления полимерными анкерами

Ключевые слова: горная выработка, крепление, горные породы, устойчивость, деформация, смещения, анкерная крепь, паспорт крепления.

По вопросам взаимодействия традиционных видов крепления горных выработок с массивом горных пород выполнено большое число исследований отечественных и зарубежных ученых. В последнее время в горном деле широкое распространение получает анкерное крепление, требующие проведения глубоких исследований, которые позволили бы на научной основе глубже подойти к раскрытию физической сущности этого вида крепления. Существующие представления об анкерном креплении горных выработок, изложенные в работах отечественных и зарубежных исследователей, можно свести к пяти основным теориям: подвешивания непосредственной кровли к основной; формирование грузонесущей конструкции; сжатия поддерживающих пород; совместной работы крепи и породы; энергетической теории. В соответствии с этим применяются различные типы анкерного крепления.

В связи с увеличением глубины проведения горных работ происходит увеличение деформаций горных пород, возрастает нагрузка на крепь выработок. При переходе на нижние горизонты существенно увеличивается влияние опорного давления.

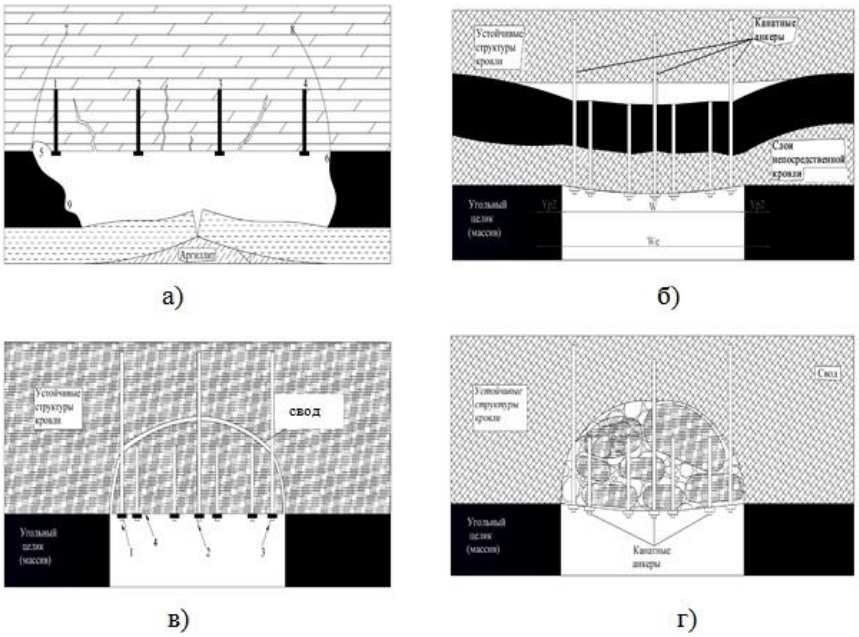
При увеличении глубины расположения выработок резко возрастают деформации горных пород. Деформации значительно опережают рост глубины разработки. Обычно в период подготовки выемочного столба деформации контура проводимых выработок превышают допустимые пределы согласно Правилам безопасности, вследствие чего требуется восстановление параметров сечения до эксплуатационного состояния при ожидании очистных работ. Этот процесс осуществляется с помощью поддирки почвы или ремонта крепи.

На рисунке 1 представлены схемы взаимодействия анкерного крепления с породами. Так как анкерная крепь работает на растяжение, горные породы удерживаются от расслоений, сдвижений и разрушений.

При слоистой структуре пород, слои формирующие непосредственную кровлю или прикрепляются с помощью анкеров к устойчивой основной кровле, или же отдельные слои скрепляют в одну монолитную плиту. При неслоистой структуре пород, анкерное крепление противостоит растягивающему усилию в горных породах. Основные функции анкерной крепи: прикрепление слабых пород кровли к более прочным; скрепление слоистых пород в общую конструкцию, обладающую очень высоким сопротивлением на изгиб; увеличение силы трения между породными слоями; восприятие растягивающих напряжений в кровле выработок.

Ввиду усложнения горно-геологических условий при ведении горных работ возникает необходимость постоянного совершенствования способов крепления. Так как в отработку вовлекаются целые участки и месторождения, обладающие сложной тектоникой, а также происходит увеличение глубины разработки, учащаются случаи

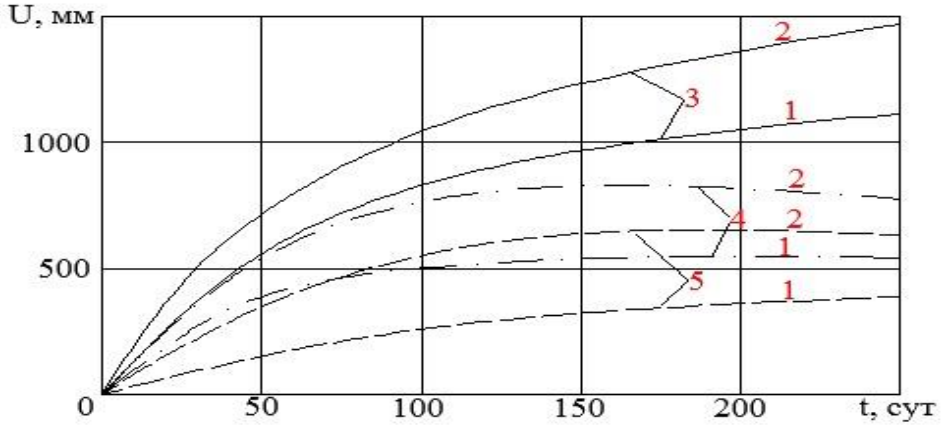
проявления опасного воздействия горного давления. Это приводит к тому, что порода в зонах подготовительных выработок имеет трещиноватый характер с появлением зон расслоений.



а) – при многослоистой породной массе; б) – при малослоистой породной массе; в) – при прочных породах; г) – при малоустойчивых породах

Рисунок 1 – Схемы взаимодействия анкерного крепления с породами

Произведенные расчеты позволили установить прогнозные параметры деформаций вмещающих пород с ростом глубины разработки на шахтах в Карагандинском угольном бассейне. Существенному изменению подвергаются смещения и деформации по периметру сечения выработок. В соответствии с рисунком 2 смещения (*U*) вмещающего массива отражают изменения во времени (*t*) деформации почвы, опускание кровли, сближение пород со стороны боков выработки.



1 – глубина разработки 800-1000 м; 2 – глубина разработки 1000-1250 м; 3 – пучение почвы; 4 – опускание кровли; 5 – сближение пород со стороны боков выработки

Рисунок 2 – Зависимость смещений *U* пород от времени *t* наблюдений в пластовых выработках поддерживаемых в массиве

Выработки теряют устойчивость в основном под воздействием активного пучения, вытеснения пород со стороны почвы, которые по интенсивности и абсолютной величине превышают смещения по вертикали со стороны кровли.

Смещения пород в кровле сосредоточены в основном в средней части свода в виде слоистой складки разрушенной толщи горного массива. Активный период опускания пород и слоистого вытеснения продолжается в течении первых 80-100 сут. В дальнейшем происходит затухание смещений за такой же временной промежуток. За 200-250 сут. с момента обнажения контура выработки происходит опускание кровли до 500-600 мм. За последний период, составляющий 120 суток увеличение происходит на 50-60 мм. При совместном действии напряжений вытеснения пород невозможно избежать. В большей степени смещения проявляются со стороны кровли в выработках, поддерживаемых при столбовой системе разработки, поддерживаемых целиками, которые проводятся опережая лаву, а также в горном массиве, который находится под воздействием надработки.

Стоит отметить, что увеличивая сопротивление крепи, повышая плотность установки рам при металлорамной крепи возможно замедлить деформации пород только на начальное время, но не устранить конечные смещения.

При установке анкеров вкрест предполагаемых линий разлома пород в непосредственной кровле обеспечивается “жесткая” схема, способствующая созданию единой монолитной плиты, работающая при ведении очистных работ как единая система “порода-крепь”, что способствует снижению деформаций. На рисунке 3 изображены смещения кровли выработки в зоне опорного давления при применении анкерного крепления.

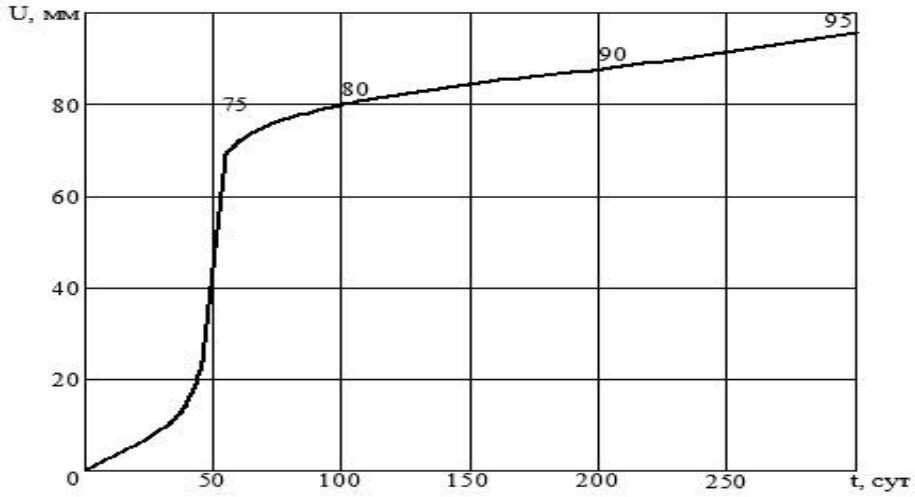
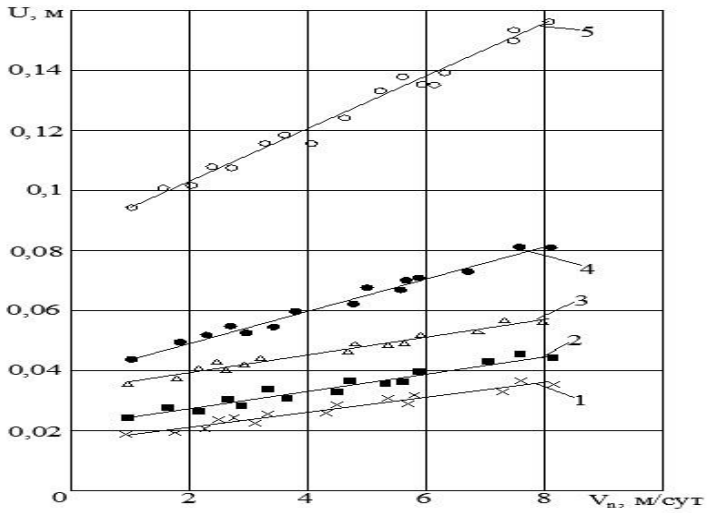


Рисунок 3 – Смещения кровли выработок *U* в зоне опорного давления

Существенное влияние на устойчивость выработок имеют проявления опорного давления от отрабатываемых очистных забоев. Анализ скоростного режима подвигания очистных забоев в зависимости от горнотехнических и горно-геологических условий разработки угольных пластов позволяет установить их влияние на устойчивость подготовительных выработок с определением защищенных зон от повышенного горного давления с учетом скорости подвигания очистного забоя – рисунок 4.

В соответствии с рисунком 4 полные смещения пород кровли и почвы увеличиваются с 0,09 до 0,15 м и наблюдаются в зоне опорного давления при повышении скорости подвигания лавы. Тогда как за пределами зоны опорного давления смещения в выработках, поддерживаемых в массиве изменяются с 0,04 до 0,08 м и в присечной - с 0,03 до 0,06 м.



1 и 3 – смещение боков в присечных и поддерживаемых в массиве выработках; 2 и 4 – сближения кровли и почвы в присечных и поддерживаемых в массиве выработках; 5 – смещения кровли и почвы в зоне интенсивного сдвижения

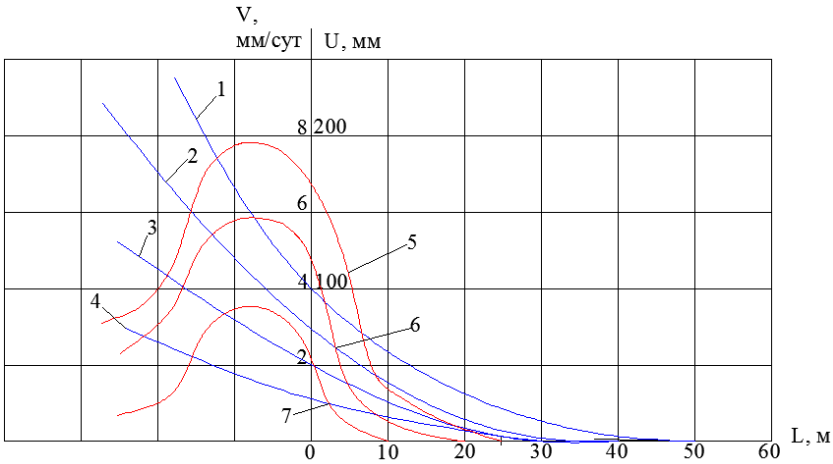
Рисунок 4 – Зависимость полных смещений *U* пород за время поддержания в зоне интенсивного сдвигания и в зоне временного опорного давления от скорости $V_л$ подвигания лавы

Зависимость изменения полной конвергенции пород за время поддержания в зоне влияния очистного забоя описывается уравнением:

$$u = D + B \cdot V_Д, \text{ м} \quad (1)$$

где *U* – смещение пород, м; *D* – коэффициент, равный 85 для пород кровли с почвой в зоне интенсивного смещения пород; 45 и 35 для пород в зоне опорного давления при поддержании в массиве и в присечной выработке; 20 и 15 - соответственно для боков в зоне опорного давления; *B* – коэффициент, равный 8,2 для пород кровли с почвой в зоне интенсивного смещения пород; 5,4 и 3,9 в зоне опорного давления; 2,9 и 2,4 - для боков в зоне опорного давления; $V_л$ – скорость подвигания лавы, м/сут.

На рисунке 5 представлены результаты наблюдений смещений *U* и скорости деформации *V* контуров выработки в зависимости от расстояния до лавы *L* в условиях пласта $к_{10}$ шахты им. Кузембаева УД АО «АрселорМиттал Темиртау».



1 – конвергенция выработки; 2 – смещения боков; 3 – пучение почвы; 4 - деформация кровли; 5 – скорость смещения кровли; 6 – скорость смещения боков; 7 – скорость смещения почвы

Рисунок 5 – Смещения контуров выработки в зависимости от расстояния от лавы

Наибольшие сдвижения пород в выработках с мощными монолитными породными слоями наблюдаются в зонах, в которых происходит интенсивное смещение массива горных пород и в зонах опорного давления. Значительные размеры сечений эксплуатационных выработок определяют увеличение зоны упругих деформаций вокруг них. В результате этого в процессе деформирования пород вблизи эксплуатационных выработок повышается влияние неоднородностей (крупноблоковая трещиноватость, геологические нарушения и т.д.), достаточно часто реализуются такие виды проявлений горного давления, как пластическое течение и вязкое деформирование.

Изучение процесса деформирования пород при длительном приложении нагрузки показывает, что при этом имеют место следующие виды деформаций: упругие, упруго-вязкие, упруго-вязко-пластические разрушения пород.

Критериями каждого из деформационных процессов могут быть предел упругости, предел прочности и прочность пород при мгновенном приложении нагрузки.

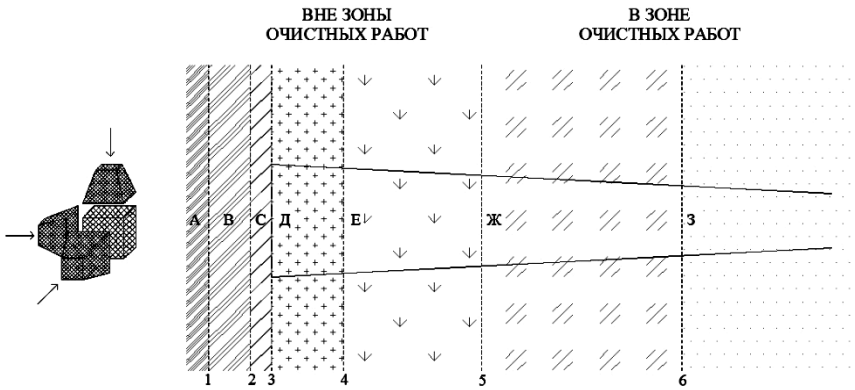
В зависимости от соотношения предела прочности пород и напряжений вокруг выработки могут иметь место три типа деформирования.

При первом типе деформирования в массиве вокруг выработки образуется зона упруго-вязких деформаций. Деформационный процесс протекает в этом случае без нарушения сплошности пород.

При втором типе деформаций пород, напряжения на контуре выработки выше предела длительной прочности, но ниже мгновенной прочности породы. В породном массиве вокруг выработки происходит образование микротрещин. Вследствие образования микротрещин и дальнейшего роста неупругих деформаций местные разрушения объединяются в более крупные трещины и процесс разрушения интенсифицируется, обуславливая смещение пород к выработке.

При третьем типе деформаций напряжения на контуре выработки выше мгновенной прочности породы, их разрушение начинается вслед за проведением выработок.

Проявления давления массива горных пород на крепь, когда выработки расположены в зоне и вне зоны влияния очистных работ представлены состоянием приконтурных горных пород в продольном разрезе выработки в соответствии с рисунком 6.



А – нетронутые горные породы; В – нарушенные горные породы; С – разупрочненные горные породы; Д – разрушенные и разрыхленные горные породы; Е – ослабленные и неустойчивые породы; Ж – обрушенные и разупрочненные горные породы (зона опорного давления) З – напряженные горные породы в зоне переднего опорного давления

Рисунок 6 – Состояние приконтурных горных пород в продольном разрезе выработки

Выполненные натурные замеры показали, что конвергенция в зоне влияния очистных работ существенно зависит от скорости подвигания лавы. Благодаря установленным зависимостям возможно прогнозирование смещений и выбор крепления, а также способов охраны выработок в областях повышенного горного давления.

На основании результатов исследований был разработан паспорт крепления технологии крепления вентиляционного штрека 46К$_1$-З в зоне опорного давления лавы для условий шахты им. Костенко, приведенный на рисунке 7 и включающих смешанное крепление (12 сталеполимерными анкерами длиной 2,4 м с податливой металлоарочной крепью на погонный метр) и анкерами глубокого заложения длиной до 5 м, устанавливаемых через один метр.

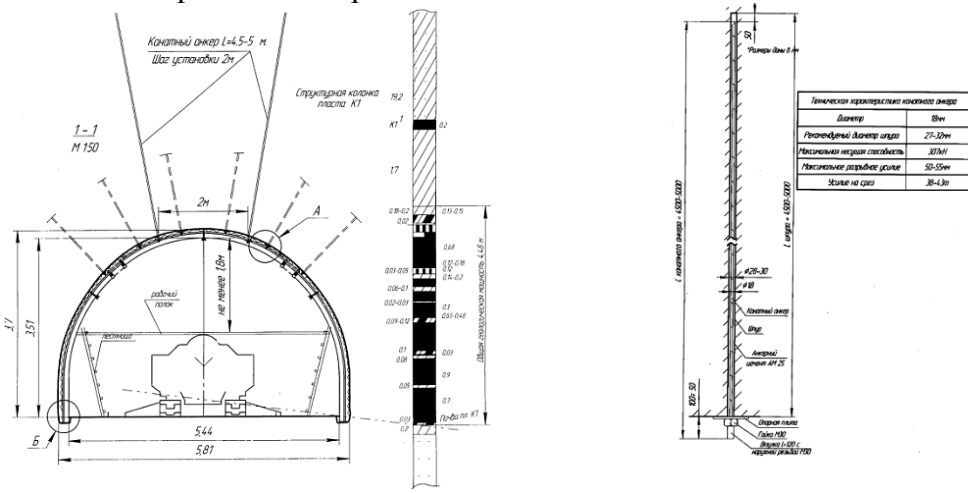


Рисунок 7 – Технология крепления вентиляционного штрека 46к$_1$-з шахты им. Костенко Карагандинского угольного бассейна

Источники

1 Цай Б.Н. Термоактивационная природа прочности горных пород. Караганда: КарГТУ, 2007. - 204 с.

2 Демин В.Ф., Баймульдин М.М., Демина Т.В. Повышение устойчивости выработок угольных пластов (монография). Издательство LAP LAMBERT Academic Publishing is a trademark of AV Akademikerverlag GmbH& Co. KG, Germany: 2014. -397с.

3 Демин В.Ф., Демина Т.В., Яворский В.В. и др. Эффективность использования геомеханической системы «горный массив-анкерное крепление» для повышения устойчивости горных выработок (статья). Уголь, № 2, 2014. - С. 18-22.

4 Демин В.Ф., Исабек Т.К., Арыстан И.Д. Аналитическое исследование по повышению устойчивости горных выработок. - Караганда: КарГТУ, Труды Международного симпозиума «Информационно-коммуникационные технологии в индустрии, образовании и науке», 28-29 октября 2010 г., ч. 1, 2010. – 397 с.

5 Демин В.Ф., Исабек Т.К., Журов В.В., Деминв В.В. Скорякин А.А.Исследование влияния угла наклона анкера на напряженное состояние массива горных пород с прямоугольной выработкой. - Караганда: Труды Университета, № 1 (42), 2011. – с. 54.

6 Демин В.Ф., Исабек Т.К., Стефлюк Ю.Ю., Замиралов А.Ю. Область применения анкерного крепления горных выработок. - Караганда: КарГТУ, «Труды международной научной конференции «Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан-2030» (Сагиновские чтения 3) (23-24 июня 2011 г.), ч. 3, 2011. - С. 82-84.

7 Демин В.Ф., Исабек Т.К., Журов В.В., Турсунбаева А.К. Напряженно-деформированное состояние вмещающих пород вокруг горных выработок с

анкерным креплением в зависимости от угла залегания пласта и глубины анкерования приконтурного массива. - М.: Уголь, №6, 2012. – с. 68 – 70.

8 Демин В.Ф., Исабек Т.К., Арыстан И.Д.. Демин В.В. Управление геомеханическими процессами при ведении подземных горных работ / Учебное пособие. - Караганда: КарГТУ, 2012. – 109 с. (6,8 п.л.).

9 Демин В.Ф., Исабек Т.К., Алиев С.Б., Мельник В.В., Долгоносов В.Н., Кушеков К.К. Управление геомеханическими процессами при ведении подземных горных работ». По плану КарГТУ (учебник на рус.). - Караганда: КарГТУ, 2012. – 190 с. (11,8 п.л.).

10 Демин В.Ф., Исабек Т.К., Кабетенов Т. Деформирование приконтурных пород вокруг горной выработки с анкерным креплением. - Новосибирск: Тр. XX Всерос. конф. с участ. иностр. учен., 7–11.10.2013 г, 2013.

Проявления горного давления при использовании анкерного крепления выработок на шахтах Карагандинского угольного бассейна

Демин В.Ф., Исабек Т.К., Ивадилинова Д.Т., Барсуков С.В.
(Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан)

Представлены результаты исследований закономерностей деформирования породного массива с учетом времени обнажения пород, вмещающего выработки с анкерным креплением, что является основой для определения рациональных параметров крепления.

Ключевые слова: анкерная крепь, горная выработка, крепление, горное давление, горная порода, деформация, смещения.

В зарубежной практике на угольных шахтах происходит неуклонное увеличение объемов использования анкерного крепления, доля которого сегодня составляет в Австралии – 87, Китае – 83, США – 52, России – 60 %, что приводит к снижению расхода металлопроката в 2-3 раза, а также бетона, лесоматериалов; повышает производительность работ при креплении выработок 1,5-2,0 раза; темпы их проведения в 2-3 раза; сокращению вдвое затрат на крепление и поддержание крепи в устойчивом состоянии при эксплуатации. Применение анкерной крепи на шахтах Карагандинского бассейна, в настоящее время, не превышают 35 км (или 54 % от годового объема проводимых выработок), что обусловлено усложнением горно-геологических и горнотехнических условий с переходом на глубину разработки более 600 м. При этом существенно увеличились размеры зон опорного (в зонах влияния очистных работ)) и повышенного (от ранее оставленных целиков на вышележащих пластах) горного давления на 20-30% и его интенсивность проявлений в 1,2-1,3 раза, в особенности в выемочных выработках на границе с выработанным пространством, при расположении их в зонах сдвижения и обрушения пород отработанных лав.

Одной из проблем для расширения области применения анкерного крепления является недостаточная изученность развития геомеханических процессов в породах вокруг выработок на нижних горизонтах.

Исследование закономерностей деформирования породного массива с учетом времени обнажения пород, вмещающего выработки с анкерным креплением является основой для определения рациональных параметров крепления.

Деформирование массива, вмещающего горные выработки с анкерной крепью, происходит в следующей последовательности. В период проведения выработки до момента установки анкеров образуются зоны мгновенного разрушения и идет перераспределение напряжений, что приводит к развитию фронта разрушения от контура выработки вглубь массива. Установка анкерной крепи замедляет разрушение массива, вплоть до момента образования несущей породно-анкерной конструкции. После этого расслоение пород вблизи контура прекращается, а образованная несущая конструкция воспринимает на себя нагрузку от разрыхления пород, сдерживает развитие фронта разрушения вглубь массива и смещения пород в направлении контура выработки.

Основными видами деформаций горных пород являются: обрушение, высыпание, выдавливание, куполение, отжим угля, выбросы угля и пучение пород почвы. Совокупность неблагоприятных факторов (глубина расположения выработки, проведение выработки в зоне повышенного горного давления, увеличение концентрации работ) влияющих на состояние приконтурного массива приводит к ухудшению условий поддержания выработки и практически отсутствующей возможностью ведения горных работ.

Основной причиной ухудшения состояния подготовительных выработок является снижение отношения прочности пород к геостатическому давлению с ростом глубины горных работ. Дополнительным фактором влияния является наличие целиков и краевых частей угольных пластов, расположенных над выработками. В Карагандинском угольном бассейне в зоне влияния повышенного горного давления (ПГД), попадает ежегодно от 20-30 % всех поддерживаемых выработок, их состояние оценивается от удовлетворительного до весьма плохого.

В ходе проведения выработок часто встречаются сложные зоны для ведения горных работ: повышенного горного давления; проезд под ранее пройденными выработками; в непосредственной близости скважин; в зонах геологических нарушений различного характера; потеря устойчивости вмещающих пород; изменение параметров залегания; сбитие с выработками; проникновение воды.

К факторам, определяющим деформацию горных выработок можно отнести:

– горно-геологические (горное давление, гидрогеологические условия мощности и угол залегания угольных пластов, физические свойства углей и вмещающих пород);

– горно-технические (положение, форма, размеры поперечного сечения подготовительных выработок, последовательность их использования);

– технологические, определяемые глубиной разработки, направлением скорости продвигания подготовительных забоев, видами и схемой крепления пород.

Факторами, влияющими на возможность применения анкерной крепи в подготовительных выработках, являются: прочность закрепления анкеров во вмещающих породах; размеры области опасных деформаций пород вокруг выработок; величина смещения пород кровли, боков за срок службы выработки и предельная величина безопасного смещения (опускания) закрепленных анкерами пород кровли в выработке за срок ее службы.

Подготовительные выработки шахт Карагандинского угольного бассейна прямоугольной, применяемой преимущественно (шириной 5 м и высотой 3,0-3,3 м) и арочной формы (высотой и шириной 4,7х3,3 м) поперечного сечения при комбинированной крепи (конвейерные штреки и бремсберги) закреплены анкерной крепью, который включает 12-14 сталеполимерных кровельных с шагом установки 0,5 между рядами (через один под штрипс) и 0,65 м в рядах и 4-6 стеклопластиковых боковых анкеров, преимущественно под штрипс (швеллер № 10, полосу 150х5 мм) с сетчатой затяжкой типа ММ поддерживаемого пространства. Кровельные анкера типа АМВ длиной 2,4 м, а боковые типа АМ длиной 1,6-1,8 м под углом 35-40° к напластованию, устанавливаемые с сеткой 1х1 м для полного заполнения шпура на 4 химические ампулы АМК-М. При арочной форме выработок применяется комбинированная крепь, состоящая из металлоарочной крепи из арок СВП 27 через 0,5 м и анкерной через 0,5 м в количестве 9 кровельных и 2 боковых (длиной 1,8 м) анкеров или без них с затяжкой металлической сеткой. В ослабленных зонах или с неустойчивыми боковыми породами дополнительно устанавливаются боковые стойки из профилей СВП27 с закреплением анкерами к бокам выработки через 1м.

Прочность вмещающих пород кровли изменяется от 20 до 40 МПа. Скорость проведения выработок составляет при креплении анкерной крепью в чистом виде: полевых выработок 100-140 м/мес., пластовых 130-200 м/мес. по углю на невыбросоопасных забоях и 90-120м/мес. – по углю на выбросоопасных забоях; 120-180 м/мес.-по смешанным забоям. Скорость проведения выработок составляет при креплении смешанной крепью: полевых выработок 60-100 м/мес., пластовых – 140-200 м/мес. Для разрезных печей (размеры ширина – 6,5 м, высота 2,5 м) темпы проходки 50-80 м/мес. Срок службы выработок составляет до 3-4 лет.

В тех случаях, когда применение анкеров нецелесообразно (трещиноватые, неустойчивые, обводненные породы, наличие тектонических нарушений и др.), применяются способы усиления крепи (например, вписывания арок рамной крепи).

Анкерная крепь может эффективно применяться как в выработках, сохраняемых повторно, так и в погашаемых за лавой или проводимых вприсечку к выработанному пространству в тех случаях, когда условия ее применения соответствуют горно-геологической обстановке.

Для установления влияния горно-технологических факторов и параметров заложения выработок относительно элементов залегания угольных пластов на их устойчивость на шахтах Карагандинского угольного бассейна были проведены натурные наблюдения выработках (шахты им. Кузембаева, им. Костенко, «Саранская», «Тентекская», «Абайская», «Шахтинская», им. Ленина, «Казахстанская») (таблица 1).

Анализ результатов производился с учетом следующих факторов:

– расположение выработки: в целике, в присечку, в зоне влияния очистных работ, вне ее;

– вид крепления: металлическое рамное, смешанное (металло-анкерное) и анкерное.

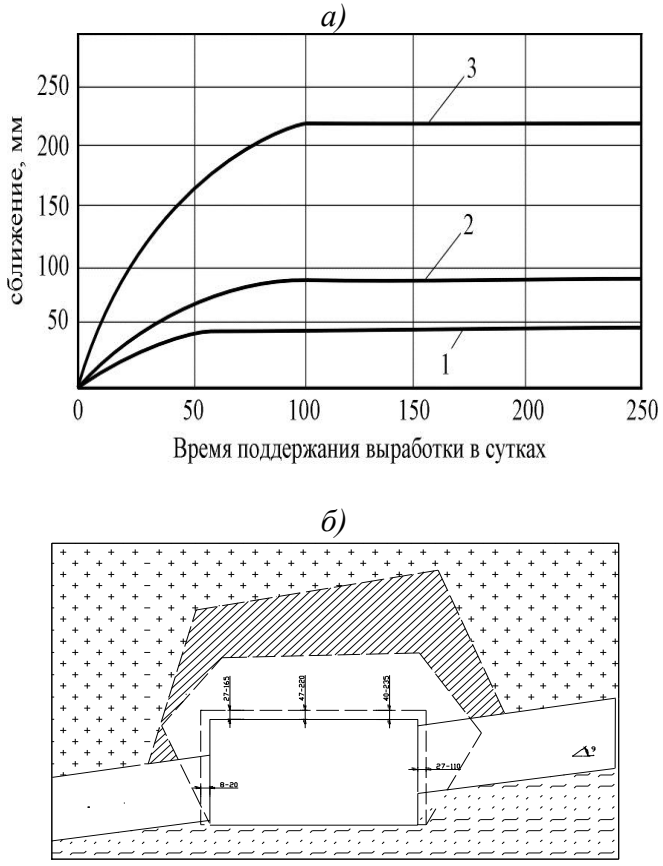
Анализ и обобщение состояния подготовительных выработок шахт бассейна показали, что на стадии проходки примерно в 25–30 % из них происходят опасные деформации и потери устойчивости породных обнажений, в этом числе 40% из них вне зоны влияния очистных работ и 60%-в зоне влияния. Потери устойчивости породных обнажений приводят к снижению скорости проведения выработок на 40-45 % и увеличению расхода крепежных материалов. Кроме того, 35-40 % несчастных случаев на горно-подготовительных работах обусловлены потерей устойчивости породных обнажений и обрушением пород кровли, и боков выработок.

Таблица 1 – Плотность установки анкерного крепления в зависимости от площади поперечного сечения горной выработки

Площадь сечения выработки в свету, $м^2$	Наименование параметров горного крепления	Количество анкеров на $м^2$, анк/$м^2$						
		1,0	1,25	1,35	1,5	1,75	1,85	2,0
	Расстояние между анкерами в ряду и рядами анкеров, м	1,0	0,9	0,85	0,8	0,75	0,72	0,7
12,8	анкеров в ряду, анк/м анкеров, анк/м	4,0 4,0	4,0 4,4	5,0 5,9	5,0 6,2	5,0 6,7	6,0 8,4	6,0 8,6
14,4	анкеров: в ряду, анк/м анкеров: в ряду, анк/м	5,0 5.0	5,0 5,6	5,0 5,9	6,0 7,5	6,0 8,0	7,0 9,7	7,0 10,0
17,6	анкеров в ряду, анк/м анкеров, анк/м	5,0 5,0	6,0 6,7	6,0 7,0	6,0 7,5	7,0 9,4	7,0 9.7	7,0 10,0
20,3	анкеров в ряду, анк/м анкеров, анк/м	6,0 6,0	6,0 6.7	7,0 7,9	7,0 8,8	8,0 10,6	8,0 11,1	8.0 11,4

На рисунке 1 представлена динамика конвергенции выработки в зависимости от типа крепления на примере конвейерного штрека $35к_{10}$-з шахты им. Кузембаева.

С ростом глубины разработки (до 750-800 м), увеличения сечения горных выработок (до 18-20 $м^2$), при сроке поддержания до 3-5 лет, растут смещения пород кровли (0,3-0,5 м и более), почвы (0,4-0,6 м и более) на их контуре при нагрузке на крепь (до 800-900 кН), что требует повышенной плотности рамной крепи (2,6-2,7 рам/пог. м и применения смешанного крепления) и обуславливает повышенные затраты на проведение горных выработок – таблица 2.



а) – смещения контуров: 1-анкерная крепь; 2-комбинированная крепь; 3-усиленная в зонах нарушений или опорного давления; *б)* – геомеханика смещений вокруг выработки

Рисунок 1 – Динамика конвергенции выработки в зависимости от типа крепления

Результаты натурных исследований и произведенных расчетов при различных схемах развития горных работ свидетельствуют о более сложных условиях поддержания выработок, формируемых позади лавы в 1,3-2,5 раза и повторно используемых 1,7-3,5 раза по сравнению с присечными и выработками, пройденными в угольном массиве. Если давление вдоль выемочной выработки возросло, например, на 60 МПа, то конвергенция составляет в отстающей выработке 16%, в выработке, пройденной одновременно с лавой растет на 26%, а в опережающей выработке – около 37% первоначальной высоты. Отстающая выработка имеет более высокое сопротивление при возрастающем давлении, чем другие выработки и крепь в ней в два раза устойчивее, чем при опережающей выработке.

Таблица 2 – Ожидаемые смещения кровли и почвы в выработках

Характер проведения выемочной выработки	Расчетные значения					
	$V_{оч}$, мм/сут	$V_у$, мм/сут	R_{01}, мм	R_{02}, мм	$R_а$, мм	$R_о$, мм
Пройденная в массиве	0,6	-	60	-	-	250
Присечная	1,2	-	110	-	-	500
Оформляемая за лавой	-	1,5	-	110	160	680
Поддерживаемая за лавой	0,6-0,9	0,8-1,6	60	110	140-160	850

В таблице 2: $V_{оч}$ и $V_у$ -скорость смещений пород, соответственно, вне зоны влияния очистных работ и в зоне установившегося горного давления; R_{01}, R_{02}, $R_а$, $R_о$ -

смещения пород в зоне, соответственно, временного опорного давления впереди первой, второй лавы; активных сдвижений кровли за первой лавой; общая величина ожидаемой конвергенции.

Установлено влияние плотности установки анкеров на развитие вокруг выработки деформаций при влиянии фронта очистных работ воздействием анкерной крепи путем создания вокруг выработок упрочненной зоны.

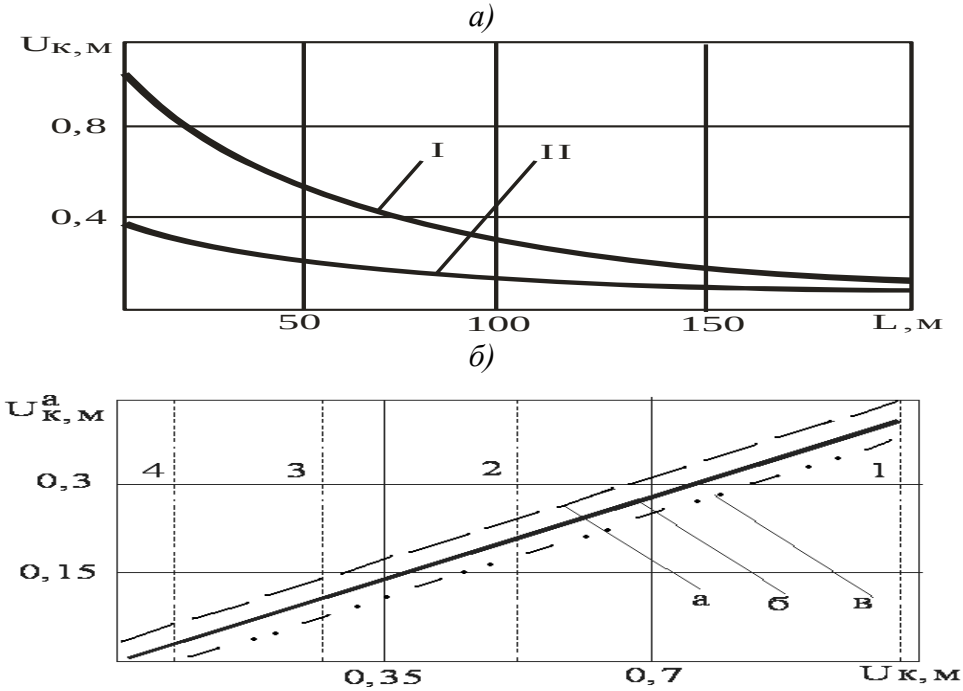
Установлено, что на пучение пород почвы существенное влияние оказывает применение анкерной крепи в комбинации с металлоарочной податливой крепью. В выработке с комбинированной и анкерной крепью пучение составило 0,1-0,15 м, а в выработке с металлоарочной крепью (МРК) - 0,4-0,5 м. Опускание кровли при этом в обоих случаях мало отличается и составляет 1,0-1,1 м.

Начало интенсивных смещений пород наблюдаются на расстоянии 80 -120 м от лавы (при максимуме нагрузки 250 - 350 кН и допустимой 260 кН, при шаге крепи МРК– 0,5 м) от линии очистного забоя с максимальным смещением кровли 0,5-1,1м по кубической параболе при изменении мощности пласта от 1,5 до 4,0 м. Смещения боковых стенок на 20-45% меньше смещений кровли. При этом смещения боков со стороны выемочного столба на 25–45% больше, чем со стороны нетронутого массива.

Расслоение (долговечность) пород на глубине 2,0-2,5 м составило 0,2-0,25 м при мощности пласта в диапазоне 1,5-2,0м и соответственно - 0,5-0,55м при мощности пласта - 3,5-4,5м.

Нагрузка на крепь при мощности пласта 2,0 и 4,0 м составили со стороны кровли 50 и 80 кН, со стороны выемочного столба 45 и 70 кН, со стороны нетронутого массива 40 и 65 кН (меньше на 7–8 %). Трещинообразование на пластах мощностью 1,5-2,0 и 3,5-4,0 м развивалось под влиянием опорного давления на глубину 2,5 и 4,5 м, в боках - 0,9 и 1,2-1,7 м с расстоянием между трещинами 0,1-0,3м, что позволяет применение анкерной крепи длиной 2,3-2,4м с установкой ее под углом к напластованию.

Применения анкерного крепления позволяет существенно снизить смещения кровли (рисунок 2) соответственно в выработки на 55%.



I – с металлоарочной (МРК); II – с анкерной и МРК.
$П_a$: а – 0,8; б – 1,0; в – 1,2

Рисунок 2 – Зависимость влияния анкерования ($U_к$ - *б)* на смещения пород кровли ($U_к$ - *а)* от расстояния от лавы и плотности установки анкеров ($П_a$, анк./м^2)

Для пород почвы получены экспериментальные зависимости, которые однотипны по интенсивности с изменением смещений почвы при анкеровании пород кровли выработки. Отличии состоит в том, что по величине проявления горного давления в виде пучения почвы превышают в 1,25 -1,27 раза деформации пород кровли.

Обработкой статистических экспериментальных данных установлены эмпирические зависимости скорости поддутия почвы (U_n, м) от расстояния от лавы ($L_л$, м) при комбинированной крепи выработки:

$$U_n=0{,}7-0{,}003 \text{ x } L_л, \quad (1)$$

а также зависимость влияния анкерования на смещения пород почвы (U_n^a , м) от расстояния от лавы ($L_л$, м)

$$U_n^a=0{,}7-0{,}003 \text{ x } L_л. \quad (2)$$

Установка анкеров уменьшает смещения пород кровли и почвы, за счет уменьшения размеров зон расслоения в среднем в 1,25 раза. Изменение плотности установки анкеров в пределах рассматриваемых изменений (0,8–1,2 анк./м^2) не существенно влияет на величину деформации выработок.

При повышении прочности пород непосредственной кровли за счет крепи усиления в виде анкерной крепи, растет прочность вмещающих пород за счет их «сшивки» анкерами (увеличилась в 1,2-1,3 раза). Величина общей деформации боков выработки при металлоарочной крепи составляла в среднем 0,55 м или в 2 раза больше деформаций, чем при анкерной крепи.

Одним из препятствий для более широкого внедрения анкерной крепи является отсутствие нормативной базы, позволяющей с учетом конкретной геомеханической ситуации и опыта использования, обосновано принимать параметры крепления. Проведенные исследования позволят восполнить этот продел.

Выполненные экспериментально-теоретические исследования показали эффективность крепления подготовительных выработок комбинированной анкерно-арочной и анкерной крепью для обеспечения их устойчивости поддержания, так как этих условиях максимальные смещения боков выработки в 3 раза, а пучение пород почвы в 4 раза меньше, чем при применении только металлоарочной крепи.

В последующем результаты проведенных исследований с накоплением оценки параметров эксплуатации различных видов крепления в различных горно-технических условиях, позволит создать методику расчета проявлений горного давления и установливать расчетным путем на базе данных экспериментальных замеров в натурных условиях, обоснованные параметры крепления горных выработок на глубоких горизонтах угольных шахт.

Источники

1 Макаров А.Б. Практическая геомеханика. Пособие для горных инженеров. – М.: Издательство «Горная книга», 2006. – 391 с.
2 Демин В.Ф., Журов В.В., Демина Т.В. Геомеханика при креплении горных выработок/ LAP LAMBERT Academic Publishing is a trademark of AV Akademikerverlag GmbH& Co. KG, Germany.
3 Бобылев Ю.Г., Демин В.Ф., Коршунов Г.И. и др. Крепление горных выработок угольных шахт анкерной и комбинированной крепью. Санкт-Петербург, Международная академия наук экологии, безопасности человека и природы.. 2009. - 176 с.
4 Демин В.Ф., Исабек Т.К., Манасов Ж.А., Бахтыбаева А.С., Демина Т.В. Технология

проведения выработок с управлением техногенным состоянием горного массива. / Монография. - Караганда: КарГТУ, 2013. – 293 с.

5 Демин В.Ф., Исабек Т.К., Хуанган Н., Демина Т.В. Устойчивость горных выработок в зависимости от направления главных максимальных горизонтальных напряжений. - Алматы: Горный журнал Казахстана, №11, 2015. – с. 20-22.

6 Демин В.Ф., Исабек Т.К., Мельник В.В. Управление устойчивостью контуров горных выработок в сложных горно-технических условиях эксплуатации. - Караганда: КарГТУ, 2016. – 283 с.

7 Демин В.Ф., Исабек Т.К., Хуанган Н., Демина Т.В. Определение геомеханики горного массива вокруг выработок в зависимости от главных горизонтальных напряжений. - Алматы: Горный журнал Казахстана, №11, 2016. – с. 6 – 8.

8 Демин В.Ф., Исабек Т.К., Хуанган Н., Демина Т.В.Деформирование вмещающих пород вблизи горной выработки в зависимости от влияющих факторов. - Алматы: Горный журнал Казахстана, №5, 2017. – с. 20-23.

9 Демин В.Ф., Исабек Т.К., Халикова Э.Р. Исследование геомеханических процессов в породах при горных работах / Монография. -Караганда: ТОО «Арко», 2018. – 132 с.

Состояние и перспективы развития Карагандинского угольного бассейна

Дрижд Н.А., Замалиев Н.М., Захаров А.М.
(Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан)

Предлагается описание состояния Карагандинского угольного бассейна и перспективы его развития путем совершенствования заблаговременной дегазации угольных пластов.

Ключевые слова: уголь, метан, дегазация, наклонно-направленные скважины.

Площадь Карагандинского угольного бассейна составляет около 3600 км^2. На долю продуктивных отложений приходится до 2000 км^2. Угленосная толща бассейна содержит до 80 угольных пластов суммарной мощностью до 110м. Геологические запасы бассейна до глубины 1800 м составляют 30 млрд. т., балансовые запасы – 9 млрд. т., средняя газоносность составляет 15-30 м^3/т. Уголь Карагандинского бассейна является одним из наиболее газоносных в мире, отличающийся высокой газообильностью (15-30 м^3/т), которая систематически возрастает по мере углубления горных работ, что осложняет технологию добычи угля и сопряжено с происходящими техногенными авариями с большими человеческими жертвами.

Мировая добыча угля постоянно возрастает, хотя темпы прироста в последние годы несколько снизились. Современная мировая добыча угля находится на уровне 4,5-5 млрд.т. Мировым лидером по добыче угля является Китай, на долю которого приходится порядка 47% мировой добычи.

Республика Казахстан располагает реальной возможностью для удовлетворения потребности в энергетических и коксующихся углях, как на внутреннем, так и на внешнем рынках. Разведанные угольные ресурсы и потенциал созданных мощностей угольных предприятий огромен. Общие геологические запасы и прогнозные ресурсы угля Казахстана оцениваются в 150 млрд.т. Известно более 400 месторождений и проявлений каменных и бурых углей различного возраста. Балансовые запасы угля составляют 33,6 млрд.т, из них 63% запасы каменных углей, в том числе ценных коксующихся до 20%.

Подавляющая часть запасов угля заключена в месторождениях Центрального Казахстана и сосредоточена в Карагандинской области и представляет добычу угля открытым способом на разрезе Шубаркольский, Молодежный, Кузнецкий и подземным способом оставшиеся 8 шахтами УД АО «АрселорМиттал Темиртау» из ранее работавших 28.

Казахстан обладает огромными топливо-энергетическими ресурсами и входит в десятку крупнейших производителей угля на мировом рынке. Угольная отрасль является основой энергетического комплекса Республики Казахстан и одним из базовых секторов экономики страны. Она обеспечивает 80% выработки электроэнергии и тепла, а также 100 % потребности черной металлургии для производства кокса. Сегодня мощности по добыче угля в Республике Казахстан в значительной мере опережают спрос традиционного угольного рынка, в основном внутреннего рынка энергетического угля. В последние годы наблюдается снижение объемов добычи угля. Карагандинский бассейн является единственным центром добычи ценных коксующихся углей в стране, спрос на который на мировом рынке значителен.

Шахтами угольного департамента ежегодно добывается до 10-10,5 млн.т угля, что позволяет полностью удовлетворить заявки потребителей в условиях сложившегося рынка сбыта углей, обеспечивающего в основном потребности стального департамента АО «АрселорМиттал Темиртау» и двух его тепловых электростанций.

Однако, в связи с возможным интенсивным развитием металлургического производства, остро возрастет потребность в угольной продукции, что потребует увеличения добычи до 20 млн.т в год. Увеличение объемов добычи угля не может быть достигнуто без проходки новых стволов и вложения инвестиционных средств в развитие шахт, роста объемов проведения горных выработок, капитального строительства, технического перевооружения производственных мощностей, внедрения прогрессивных технологических схем, увеличения нагрузки на очистной забой и особенно значительного объема работ по безопасности.

Проведенный анализ технологических аспектов деятельности шахт Карагандинского бассейна показывает, что сегодня основным фактором, определяющим темпы ведения горных работ, добывающих в основном коксующиеся угли, является рост глубины горных работ и как следствие высокая газоносность угольных пластов. Все шахты бассейна отнесены к опасным по внезапным выбросам угля и газа. Бассейн считается одним из наиболее газоносных в мире. Из-за весьма высокой газоносности пластов, разрабатываемых в бассейне, вопросы надежного проветривания горных выработок имеют большое значение как по фактору обеспечения безопасных условий работы, так и по фактору более полного использования технических возможностей выемочных машин и механизмов. Применяемые на шахтах очистные комбайны и механизированные комплексы по их техническим возможностям могут обеспечить нагрузку на лаву в пределах до 10000-15000 т/сут. Однако их использование из-за высокого газового фактора ограничивается до 2000-3000 т/сут, так как по фактору вентиляции приходится искусственно снижать нагрузку на очистной забой, являющийся основным показателем производительности труда в угольной отрасли. Ограничиваются темпы проведения подготовительных выработок из-за превышения допустимых правилами безопасности норм концентрации метана и скорости воздушной струи в выработках [1].

В таких условиях обеспечение безопасной работы требует применения специальных мероприятий, направленных на заблаговременное снижение газоносности пластов. Проблема дегазации шахтных полей всегда стояла и стоит в ряду первоочередных задач, требующих скорейшего решения. Несмотря на значительный опыт работ в Карагандинском угольном бассейне по дегазации, существующие технологии не позволяют значительно снизить газоносность, что является важным фактором для обеспечения безопасности ведения горных работ и резкого повышения технико-экономических показателей работы угольной промышленности. Высокая газоносность угольных пластов является одной из главных причин взрывов метана на шахтах, приводящая к человеческим трагедиям. Только на шахтах Карагандинского бассейна за последние годы взрывы метана унесли 141 человеческих жизней.

Технологическое и экономическое совершенствование подземной добычи угля, базирующееся на инновационно-техническом прогрессе, призвано обеспечить, наряду с ростом производительности труда и повышение безопасности горных работ. Перспективным направлением реализации этих задач является комплексный подход к разработке метаноносных угольных месторождений (особенно на больших глубинах):

1. Извлечение энергоносителя в твердом и газообразном состоянии, т.е. попутная промышленная добыча метана в пределах горного отвода.

2. Извлечение метана на перспективных участках заблаговременно до начала ведения горных работ.

Современные угольные месторождения по существу являются углегазовыми, так как запасы метана в них сопоставимы с запасами природного газа. В связи с этим в течении последних лет в мире наблюдается повышенный интерес к поиску и разработке нетрадиционных источников углеводородного сырья. Эта общемировая тенденция также является актуальным направлением развития топливно-энергетического комплекса и решает проблемы безопасности при ведении горных работ.

Основываясь на мировом опыте добычи метана и сравнительном сопоставлении геологических параметров Карагандинского бассейна с зарубежными, где успешно реализованы проекты попутной добычи метана угольных пластов, можно сделать вывод, что в качестве примера применения этой новой для Казахстана технологии предлагается использовать в Карагандинском угольном бассейне.

По последним источникам в Карагандинском бассейне на глубине до глубины 1800 м запасы метана оцениваются от 850 млрд.м^3 до 4,0 трлн.м^3. Указанные запасы оценочные и требуют проведения геолого-разведочных и опытно-промышленных работ, а также постановки запасов на государственный баланс.

Учитывая наличие больших площадей и сосредоточенных в них значительных запасов метана в настоящее время крайне необходимо провести широкие исследовательские работы на предмет обоснования предполагаемых объемов метана в угольных пластах Карагандинского бассейна, и на основе этих данных дать экспертную оценку проекта, перепроверить запасы по картам площадей и разработать комплексный проект освоения Карагандинского бассейна с целью промышленной добычи метана. Специалистами ПО «Карагандауголь», КНИУИ и Московским горным институтом проводили научно-исследовательские и опытно-промышленные работы по извлечению метана из неразгруженных угольных пластов на шахтах Карагандинского бассейна. Целевым назначением работ было снижение природной газоносности и выбросоопасности при ведении горных работ. За более, чем 50 летний период выполнения этих работ на шахтах Карагандинского бассейна было испытано более 10-ти различных технологических способов, пробурено 155 вертикальных скважин с гидрорасчленением пластов, обработано более 80 млн. тонн геологических запасов угля, произведено 245 пластоопераций и извлечено 104,2 млн.м^3 метана при этом средний дебит по скважинам составлял 1840 м^3/сут, достигнуто снижение газообильности горных выработок на 30-70% [2].

Актуальность скорейшего начала проведения геолого-разведочных и опытно-промышленных работ на метан угольных пластов связана с проблемой заблаговременной дегазации шахтных полей для работ по добыче метана и строительства новых шахт на больших глубинах. Приоритет этих научно-исследовательских и опытно-промышленных работ очевиден в связи с перспективой развития и поддержания шахтного фонда Карагандинского бассейна и с намечаемым строительством новых шахт для добычи остродефицитных коксующихся углей марок КЖ и К на этих участках с проектной мощностью более 11 млн.т в год. Без проведения этих работ немыслима дальнейшая подземная добыча угля в бассейне.

Развитие добычи метана угольных пластов в Казахстане может позволить создать новую отрасль промышленности, имеющей в будущем огромную перспективу. Караганде как индустриальный, угледобывающий регион Казахстана, может в значительной мере обеспечить свои потребности в газовом топливе за счет освоения ресурсов метана угольных пластов – 110-200 млн. м^3 метана (хотя бы на ближайший год), на которое необходимо финансирование с последующим переходом к промышленной добыче.

Впервые в истории Карагандинского угольного бассейна был выполнен значительный объем опытно-промышленных работ на Шерубайнуринском участке. Пробурено 3-и геологоразведочные и 5-ть опытно-промышленных скважин, где различными методами проведены операции по интенсификации газоотдачи угольных пластов. На начальном этапе освоения скважин получены первые притоки газа метана концентрацией 98% и извлечено более 90 тыс.м^3 газа. По отобранным образцам керна в трёх ведущих лабораториях (NCCBM (КНР), Geokrak (Польша), CoreLab (США)) проведены полевые и лабораторные исследования и получены геолого-промысловые характеристики угольных пластов. Проведенный анализ дал высокие показатели газоносности угольных пластов, составляющий в среднем 26 м^3/т, в мире в практике

рентабельная газоносность предполагает 15 м^3/т. Проведены десорбционные полевые тесты с отличными показателями газоносности, что подтверждает предварительные исторические данные. Проведены газодинамические испытания угольных пластов с обнадеживающими данными по проницаемости от 10 до 15 мД. Согласно заключению на представленный лабораторный анализ керна, характеристики угля Шерубайнуринского участка схожи с крупнейшим месторождением США – Блэк Варриор (добыча 1,5 млрд.м^3/год) [3].

За период с 10.10.2015 г. по 22.11.2017 г. велось непрерывное освоение скважин и мониторинг всех основных параметров 5 опытно-промышленных скважин.

Наилучшие показатели по добыче газа получены на скважине Ш-1. Получен дебит газа до 800 м^3/сут. Суммарный дебит газа метана за весь период освоения 90,7 тыс. м^3.

На поисково-оценочной скважине Ш-2 дебит газа составил 422 м^3/сут. Суммарный дебит газа метана за весь период освоения 39,9 тыс. м^3.

На поисково-оценочной скважине Ш-4 дебит газа составил 220 м^3/сут. Суммарный дебит газа метана 24,3 тыс. м^3. Общий дебит всех скважин составил 155 тыс. м^3.

Результат, который мы получили впервые в бассейне в перспективе можно использовать для организации широкомасштабной промышленной добычи метана. Однако в мировой практике разработки низкопроницаемых угольных пластов достаточно широко применяется строительство наклонно-направленных скважин, траектория которых пересекается с вертикальной скважиной, служащей для удаления попутной воды из забоя. Технологии по бурению наклонно-направленных скважин являются передовыми в мире и применяются в угольных бассейнах КНР, Австралии, геологические условия которых схожи с Карагандинским угольным бассейном.

Испытание технологий строительства многозабойных скважин в Китайской Народной Республике (КНР) началось еще в 2004 г., и технология получила широкое развитие (RuichenShen, 2015). В частности, строительство многозабойных скважин широко применяется на месторождении Qinshui, которое характеризуется низкой проницаемостью углей (< 1 мД). На данном месторождении многозабойные скважины, заканчиваемые открытым стволом или щелевым фильтром, обеспечивают дебит газа до 5000 м3/сут. Стоимость строительства многозабойных скважин в настоящее время составляет менее 10 млн. юаней (500 млн. тенге) на скважину. На месторождении Qinshui был поставлен рекорд по общей проходке и количеству ответвлений многозабойной скважины. Общая проходка составила 12 288 м, было пробурено 13 боковых стволов и 26 ответвлений (RuichenShen, 2015) [4].

На участке Раниганж (Индия) применяются скважины с вертикальным и наклонным профилем [5]. Конструкция данных скважин на участке Раниганж в целом схожа с конструкцией скважин, применяемой в КНР.

Угленосная толща Харцхорне в бассейне Аркома является примером наиболее успешного применения горизонтального бурения для добычи метана угольных пластов в США. В конце 2003 года на угленосную толщу Харцхорне было пробурено 739 вертикальных скважин (завершенных гидроразрывом) из которых только 10% показали суточный дебит 3,8 тыс.м^3, однако, приблизительно 25% из 250 горизонтальных скважин (завершенных методом открытого ствола) показали суточные дебиты более 14,6 тыс. м^3 [6].

Некоторые из угольных пластов на площадях в Аппалачском бассейне признаны подходящими для добычи метана такими скважинами. Компания CDX опробовала метод многозабойного горизонтально-разветвленного бурения в качестве средства дегазации угольного пласта до начала горных работ на поле шахты Пиннацле в западной Виржинии в США, а компания Стеел Мининг впервые применила эту технологию для дегазации толщи, залегающей на глубинах 240-510 м. Например, многоствольная скважина, пробуренная компанией CDX, имеет дебит более 55 тыс. м^3/сут, в то время как дебиты типичной вертикальной скважины изменяются от 1,4-2,8

тыс. $м^3$/сут [6]. Значительное количество скважин, пробуренных в США по данной технологии, свидетельствует о значительном улучшении экономических показателей и эксплуатационных характеристик скважин для добычи метана из угольных пластов.

Технология строительства многозабойных скважин также широко применяется и компанией Бейкер Хьюз в Западной Сибири, которая показывает высокую технологическую эффективность и хорошие показатели по добыче метана.

Учитывая важность вопроса для Карагандинского региона и в целом для страны, было решено продление геолого-разведочных работ с опробованием новых технологий бурения горизонтальных и наклонно-направленных скважин, на которые нами, учеными КарГТУ, были подготовлены предложения:

1) Бурение наклонно-направленной скважины Ш-12 по угольному пласту К13 с попаданием в ранее пробуренную скважину Ш-3.

2) Бурение наклонно-направленной скважины Ш-13 по угольному пласту К12 и далее бурение по пласту до сбития с вертикальной скважиной Ш-14 .

3) Бурение наклонно-направленной многоствольной скважины Ш-15 "рыбий хвост" по угольному пласту К13. Средняя длина скважины по пласту 500 м.

Применение данных технологий в Казахстане, позволит определить дальнейшее направление развития проекта разведки метана угольных пластов, а в случае если данная технология покажет высокую результативность, она послужит дальнейшему форсированному развитию разработки метана угольных пластов Карагандинского угольного бассейна.

Для самих карагандинцев внедрение в жизнь стратегического проекта означает прежде всего, то, что отныне Караганда должна стать центром инновационных технологий. В будущем, долгосрочным источником обеспечения дешевым газом столицы – г.Астана и новых производств.

Все вышесказанное подтверждает, что организация широкомасштабной добычи метана угольных пластов является современным, социально необходимым и экологически целесообразным проектом.

Источники

1. Концепция развития угольной промышленности Республики Казахстан на период до 2020 года. [Текст] – Астана : [б.и.], 2008 – С. 78-82.
2. Концепция по переходу Республики Казахстан к «зеленой экономике». [Текст] – Астана [б.и.], 2013 – С. 11.
3. Дрижд Н.А. КарГТУ-60. Угольный метан, история, проблемы, перспективы добычи и использования. [Текст] / Дрижд Н.А., Шарипов Н.Х., Ахматнуров Д.Р., Шмидт И.М. // Труды ун-та. Геотех. Без-сть жизн-сти. 2013 – №2 - С. 59-62.
4. Ruichen Shen, Zijian Wang, Lei Qiao. The Advanced Technology of Drilling and Completion for CBM in China // Search and Discovery Article. Adapted from oral presentation given at AAPG Asia Pacific Region, Geoscience Technology Workshop, Opportunities and Advancements in Coal Bed Methane in the Asia Pacific, Brisbane. – Queensland, Australia, 2015, February 12-13. – P 78-94.
5. Group, E. Block overview - ECBM Possibility: RG (East) CBM 2001/1. – Durgapur, 2015. – P. 114-128.
6. Васильев А.Н. Проектирование наклонно направленных скважин для разведки метана в угольных пластах: дис. ... канд. тех. наук: 25.00.14 / РГГУ им. Серго Орджоникидзе. – Москва, 2013. – 112 с.

Применение газа из угля альтернативное решение в повышении энергоэффективности и экологичности предприятий

Ермагамбет Б.Т.[2], Бектурганов Н.С.[1],Зейнуллин А.А.[1], Касенова Ж.М.[2], Нургалиев Н.У.[2]

([1]КазНАЕН РК, г. Астана, Казахстан, [2]ТОО «Институт химии угля и технологии», г. Астана, Казахстан)

В докладе изложены повышение энергоэффективность предприятий путем замены природного, сжиженного газа, мазута, дизельного топлива на газ из угля. Приведенными расчетами показаны, что применение не угля, а продуктов частичного окисления углерода - горючего газа для замены дизельного топлива, сжиженного газа в производственных процессах таких как, обжиг известняка и кирпича, сушке зерна, шаропрокатном цехе, выплавке цветных металлов, сушке лотков для яиц, обжиг и сушка нерудных материалов, восстановление металлов, а также. особенно, перевод угольных котельных на газ и в других процессах является как альтернативное решение в повышении энергоэффективности, экологичности и конкурентоспособности предприятий.

Ключевые слова: газ, уголь, газогенератор, газификация, мазут, дизельное топливо, зерносушилка, известь, кирпич, эффективность, экологичность, конкурентоспособность, печи

Одним из рациональных путей решения социальных проблем энергообеспечения и газоснабжения малых и средних предприятий и отдаленных населенных пунктов: моногородов, райцентров, крупных поселков и ауылов Северо – Казахстанской, Восточно-Казахстанкой, Карагандинской областей), где отсутствует природный газ, является газификация твердого топлива.

Как отметил Глава государства Н.Назарбаев в послании к народу Казахстана от 10 января 2018 года, «*подчеркивает важность повышения требований к энергоэффективности и энергосбережению предприятий, а также экологичности и эффективности работы самих производителей энергии».*

Следует отметить, что основной проблемой Астаны является смог, вызванный чрезмерным неупорядоченным сжиганием сернистых и смолистых углей. При этом основными ядовитыми компонентами в смоге являются сернистые компоненты и продукты недожога угля, такие как СО. Поэтому, внедрение газификационных технологий в эту сферу, основанных на использование небольших и простых в эксплуатации газогенераторов и работающих на местных видах топлива, включая низкосортных углеродосодержащих твёрдых отходов жизнедеятельности человека, становится в настоящее время всё более актуальным. Улучшению экологического состояния города, которое является приоритетной задачей, способствует и очистка генераторного газа от сернистых соединений уже на стадии производства бытового газа перед их использованием населением.

В настоящее время одно из направлений, получившее широкое распространение является газификация топлива с последующим дожиганием синтезированного газа в теплопотребляющих установках. При этом все они могут быть разделены на две основные группы по простоте перехода на сжигание синтезированного (генераторного) газа. К первой, и самой удобной группе, не требующей капитальной реконструкции, относятся теплопотребляющие установки с большим объемом топочной камеры, позволяющей легко увеличить расход сжигаемого материала, и наличием прямого контакта дымовых газов с обрабатываемыми материалами. К таким установкам относятся различного рода сушильные печи, печи обжига различных продуктов, материалов и пр.

Экономическая рентабельность подтверждаются результатами опытных данных, полученных при испытаниях с паровоздушным дутьём атмосферного газогенератора [1]

на руднике Керегетас (Казахстан) и газогенераторов Лурги под давлением [2,3] на Фабрике газификации угля (ФГУ) ПАЗа (АО «Алюминий Казахстана»). На газогенераторе прямого процесса, созданный Институтом химии угля и технологии при грантовом финансировании Всемирного банка и МОН Республики Казахстан проведены обширные исследования по производству угольного газа из разных марок углей Казахстана.

Оба типа газогенераторов являются механическими и работают при прямом процессе газификации. При этом в обоих случаях газифицировался один и тот же уголь – Шубаркольский, длиннопламенный с теплотой сгорания 6100 ккал/кг. Кроме того при сравнительном анализе учитывались данные приведенные в [4] по экспериментальным исследованиям процессов газификации бурых углей под давлением P=5 бар (кгс/см^2) с паровоздушным дутьём.

По результатам сравнительного анализа можно сделать вывод о том, какую характеристику генераторного газа мы будем иметь при газификации брикетов бурого угля «Майкубе» под давлением 4 бара (кгс/см^2) и с паровоздушным дутьём (ПВД):

– содержание газа,%;CO – 15; H_2 – 18-20 ; CH_4 – 4-6 ; C_nH_m – 0,5-0,8; CO_2 – 14-17; O_2 – 0,4 %; N_2 – 48-41 %;

– теплота сгорания сухого газа при нормальных условиях (низшая) Q_i^r=1650-1700 ккал/нм^3;

– теплота сгорания влажного горячего газа (при температуре 350 °С) с учётом теплоты сгорания смол, содержащихся в газе, и его физического тепла (низшая) $Q_{igop.}^r$=1950-2000 ккал/нм^3;

– содержание (водяных паров) влаги в газе $W_г$≈20 %.

Из генераторных газов **в керамической промышленности** применяли паровоздушный газ. Качество паровоздушного генераторного газа зависит от свойств топлива и характера очистки. Пригодность газа для той или иной, тепловой установки огнеупорной промышленности выявлялась путем определения его температуры горения.

В алюминиевой промышленности при переводе печей обжига гидрооксида алюминия (печей кальцинации) с мазута на парокислородный генераторный газ использовался газогенератор прямого процесса. Очищенный и охлаждённый генераторный газ с теплотой сгорания 2300-2800 ккал/нм^3 успешно заменил в печах мазут с теплотой сгорания 9600 ккал/кг. При этом, предварительно перевод печи был подтверждён специальным анализом и расчётами выполненными во Всероссийском алюминиево-магниевом институте (ВАМИ).

Нами просчитаны и представлены результаты технико-экономического анализа перевода, вращающихся печей обжига известняка для ТОО «Семей» и показаны, что перевод с дорогостоящего мазута на сжигание экологически чистого генераторного газа, полученного в газогенераторах 2,5 раза дешевле. При этом продукт – известняк производится без примеси в чистом виде марки А.

В нашем Институте разработаны технические предложения, по установке газогенераторного комплекса, включая системы подачи угля в газогенераторы, паровоздушного дутья, удаления очаговых остатков и транспортировке газа к шахтным печам обжига.

В укрупненной форме определены инвестиционная стоимость строительства газогенераторного комплекса, эксплуатационные затраты, себестоимость генераторного газа **для обжига кирпича**.

Технико-экономический анализ всех аспектов перевода шахтных печей **обжига известняка** на сжигание генераторного газа показал его быструю окупаемость, срок которого составил около одного года. Теплопотребляющая установка – вращающаяся барабанная печь производства извести производительностью 200 т/сут. согласно паспортным данным завода-изготовителя печей удельное количество тепла необходимого для производства 1 тонны извести составляет 200 кг.у.т/т или 1,4 Гкал/т.

При мощности печи по конечному продукту (извести) 200 т/сутки или 8,33 т/ч количество необходимого тепла составит 11,67 Гкал/ч. Принимаем, что КПД газогенератора вырабатывающего горячий газ составляет примерно 90 %, 10 % - потери тепла с генерируемым в кожухе охлаждения паром с шлаком и в атмосферу от поверхности газогенераторов и газопроводов. В этом случае, количество газифицируемых топлив составит:

B=11666000:(0,9*4459)=2907 кг/ч.

Горючий газ из угля с успехом можно использовать в качестве замены угля и дизельного топлива, а также природного газа в производственных процессах. В таблице 1 приведены типы печей и осуществляемые процессы с использованием синтез газа.

Таблица 1 – Процессы осуществляемые с применением генераторного газа из угля

Типы печей	Осуществляемые процессы
Шахтные	Выплавка чугуна, меди, свинца, никеля и др.
Полочные	Обжиг колчедана, руд цветных металлов и солей
Взвешенного (кипящего) слоя	Обжиг колчедана, руд цветных металлов
Барабанные вращающиеся	Производство цементного клинкера, глинозема, разложение бикарбоната натрия, обжиг колчедана, глины, доломита, восстановление сульфатов, обезвоживание различных материалов
Туннельные	Обжиг огнеупоров, керамики, сушка изделий на их основе
Камерные	Отжиг стекла, обжиг керамики, огнеупоров, строительного кирпича
Ванные	Выплавка стали, цветных металлов, стекла, сжигание серы
Конвертор	Выплавка и переплавка стали и цветных металлов

Применение генераторного газа имеет преимущества перед жидким топливом не только экономические, но и технологические (способность плавного изменения режима, простота сжигания и высокая полнота сгорания). Содержание соединений серы в генераторном газе зависит от их содержания в газифицируемом топливе.

Наиболее широкое распространение и обоснованное технологически и экономически применение генераторного газа получило:

– в стекловаренных и обжиговых печах стекольной промышленности;

– при сушке и обжиге керамических изделий (кирпич, керамические камни и плитки, блоки, канализационные и дренажные трубы, санитарно-технические изделия, керамзит, огнеупорные материалы, химически стойкие материалы; фарфор, фаянс, изоляторы и др.);

– при производстве (обжиге) строительных вяжущих материалов (гипс, каустические магнезит и доломит; воздушная и гидравлическая известь; романцемент, портландцемент, пуццолановые, шлаковые и глиноземистые цементы, асбестоцемент и др.).

Низкая себестоимость (1000 м3 = 33 – 35 долл. США) получаемого генераторного газа способствовало повышению энергоэффективности производства.

Как показали расчеты, при замене дизельного топлива на угольный газ в зерносушилках п. Калкаман в Павлодарской области, энергоэффективность повышается

в 10 раз. Стоимость синтетического газа при этом составил 33 долл. США с теплотой сгорания 2800 ккал/м3. Эти расчеты проведены только для одного элеватора. Если учесть все элеваторы Казахстана, а их сотни, работающие на дизельном топливе, и перевести их на угольный газ, то легко обнаружить колоссальную экономию и энергоэффективности предприятия. Ведь, доля энергозатрат в себестоимости сушки зерна составляет 75–80%. Удельный расход дизтоплива на сушку зерна на наиболее распространенных типовых зерносушильных установках СОБ-50, ДСП-50 и др. ~ 1,25 кг на один тонно - процент (приведенный расход тепла – 1280 ккал/кг испаренной влаги, КПД сушки – 47%). В период уборочных работ необходимо обеспечить сушку зерна на элеваторах Казахстана в среднем приблизительно от 25% до 13,5 %. Удельный расход дизтоплива на 100 т зерна составляет примерно 1000 кг/час или 165000 тенге (стоимость дизельного топлива 165 тенге/кг скидкой 14% на ГСМ для СХТП за 2018 г.). Потребность угля с получением газа для сушки такого же количества зерна составляет 625 кг или 6250 тенге угля Майкубе (при стоимости угля 10000 тенге за тонну).

За 2018 г в Казахстане собрано почти 20 млн. тонн пшеницы. При использовании угольного газа из оборота высвобождается более 200 000 тонн дизельного топлива.

Для замены угля на районных котельных на угольный газ нами предлагается для проектирования и строительства газификационные установки с получением полукокса и выработки бытового горючего газа. для газоснабжения населённого пункта или микрорайонов, включающего примерно 10 административных зданий и 2000 частных домов с использованием трёхзонных газогенераторов обращённого процесса, работающего под давлением 1,4 МПа, выходной мощностью по генераторному газу 12 Гкал/ч (с расходом брикетов 4000 кг/ч). При этом производится дополнительная выработка тепловой энергии за счёт охлаждения корпусов газогенератора и утилизации физического тепла генераторного газа примерно в количестве в количестве 3,5 - 4,0 Гкал/ч.

Теплота сгорания производимого бытового газа при газификации под давлением 14 бар составит примерно 1300-1400 ккал/м^3.

По выработке бытового горючего газа с дополнительной выработкой электроэнергии 1500 кВт. используются газогенераторы прямого процесса с двумя отборами газа, а в качестве генераторов электроэнергии три паровинтовых машин (ПВМ) электрической мощностью 500 кВт каждая.

Установка полигенерации (с расходом брикетов 6750 кг/ч) осуществляет:

– выработку бытового горючего газа для газоснабжения населённого пункта в количестве 12 Гкал/ч;

– выработку электроэнергии 1500 кВт;

– выработку тепловой энергии (ГВС и отопление) – примерно 13 Гкал/ч.

«Чистый» газ используется в качестве бытового, «грязный» – сжигается в паровом котле Е-25-1,4Р. За паровым котлом устанавливается мокрая щелочная сероочистка.

Газогенератор нового типа может работать, как под давлением, так и при атмосферном давлении, выдавая горючий газ со средней калорийностью без смол, что очень важно для использования и повышения рентабельности синтеза Фишера – Тропша.

Источники

1 Загрутдинов Р.Ш., Нагорнов А.Н., Нагорнов Н.А., Белоусов И.С., Ибрагимов А.Т., Деревянкин Н.П. Результаты промышленных испытаний по газификации длиннопламенного каменного угля в слоевом газификаторе // Актуальные проблемы энергетики. Энергосбережение: Труды II Всероссийской научно-практической конференции./ Самара, 18-20 мая 2004 г. – Самара: Самарский областной Дом науки и техники, 2004 г. – С.35-39.

2 Технологии газификации в плотном слое / Загрутдинов Р.Ш, Нагорнов А.Н., Рыжков А. Ф., Сеначин П. К. Барнаул: Алтайский дом печати, 2009, С.-296.

3 Опыт газификации в плотном слое с паровоздушно-кислородным дутьём при различных концентрациях кислорода в дутье / Загрутдинов Р. Ш., Нагорнов А. Н., Шитова С. Н., Сеначин П. К. - Труды Международной научно-технической конференции «Технологии эффективного и экологически чистого использования угля». М.; Изд-во ВТИ, 2009, с. 185-194.
4 Илек Яромир. Новые способы газификации топлива кислородом. Пер. с чешского А.А. Жукова и под ред. Н.В. Шишакова. М.: Москва, 1957. С.-356.

Қарашірінділи көмірден түрлі мақсатты препараттар алу жолдары

Жалғасұлы Н., Исмаилова А.А.
(Д.А. Қонаев атындағы Тау-кен істері институты, г. Алматы, Қазақстан)

Көмір, басқа пайдалы қазбалар сияқты, алуан түрлі минералдардан және химиялық элементтердің күрделі қоспаларынан тұрады. Осы уақытқа дейін оның органикалық және бейорганикалық бөліктері 50-ден аса химиялық элементтерден құралатыны және су мен ұшпа заттардан тұратынына көз жеткізілген. Органикалық бөлігінде битумдар мен гуминдік қышқылдар да молынан кездеседі. Ертеден көмір коммуналдық тұрмыста отын ретінде пайдаланылған, онан кейін түрлі қазандықтарда , пойыздарда, қайықтарда, вахталарда, шағылдырғыш пештерде, ал кейінгі кезде электр тогын өндіру үшін көптеп қолданылуда. Енді, қазіргі заманда, қоңыр көмірден қарашіріндісін бөліп алу технологиясы меңгеріле бастады. Соның бірі Д. А. Қонаев атындағы Кен істері институтының „Минералды шикізатты қайта өңдеудің физикалық-химиялық тәсілдері„ зертханасында қоңыр көмірден препараттың неше түрлері алына бастады. Ол үшін көптеген Қазақстан жерінің көмірлерінен қарашіріндісі мол 2 қоңыр көмір телімі таңдап алынды (Ой-Қарағай, Қияқты). Осы препараттарды ауыл-шаруашылық өнімін молайтуға, сапасын жоғарылатуға қолдануға болатындығы анықталды. Дегенмен, тау-кен өндірісіндегі молынан игерусіз жатқан байыту фабрикаларының қалдықтарының бетінен шаң бөлінбеуінің технологиясын жасауға мүмкіндік беретініне көз жеткізілді.

Кілт сөздер: қоңыр көмір, сұйық аммиак, экстрактор, инфрақызыл толқын, препарат-адаптоген.

Кіріспе

Кен өндіру нысандарынан қалған қалдық қоймаларының бетіне сол жерде өсетін өсімдіктерді бейімдеп өсіру арқылы байырғы экожүйесін қалпына келтіру. Әрине, қалдықтардың дені зиянды қосындылардан тұратыны белгілі, өйткені кенді өңдеу кезінде әр-түрлі химиялық ерітінділер қолданылып, олар өз кезегінде тау жынысының ішіндегі әр-алуан минаралдарды ажыратып, ерітіп, көптеген зиянды ерітінділердің түзілуіне жол ашады. Олардың құрамында ауыр металдардың иондары, оның ішінде мышьяк және радиоактивті элементтер болатындығы заңды құбылыс. Міне, осылардың қосындысын субстрат деп атайды. Мұндай қалдықтар өте майда түрінде болып, сәл жел соқса ұшып, маңайындағы елді мекендерді улы шаңдарымен басып отыратындығында.

Көптеген зерттеулер көрсеткендей, тіптен сол ауылдың тұрғындары кәсіптік аурулармен шахтерлерден де бетер шалдығатыны анықталған. Өйткені, кеншілер кеннің әлі бір-бірімен байланысы ажыратылмаған кезінде, яғни кеннің әлі тас құрамындағы жағдайында жұмыс істейді. Ал - субстрат бұл - кенді байытудан қалған қалдықтар, сонымен қатар әр түрлі зиянды ұнтақтардың қышқылданған қосындысы [1-2].

Осы препаратпен өсімдіктердің тұқымын өңдеп еккенде, олардың дәнінің шығуы 98%-ға дейін жетіп, өскін тез көтеріледі, жапырақтарында хлорофилл қанығы молайып, бойында қант мөлшері көбейіп, айналасындағы микроорганизмдер жұмысын жақсартуға жағдай жасайды. Бұл өскін құбылмалы сыртқы ауа райына өте икемді, ылғалдың, жарықтың, жылылықтың және жерден соратын ылғалдықтың жетіспеуіне төзімді келеді.

Қалдықтардан өсімдік бойына тарайтын токсикалық заттарды және пестицидтерді бойына сіңіріп, ауаға таратып жібереді де, ал субстраттың тұздылығы өсімдіктің шығымына оң әсер етеді [3-4].

Міне осы көмір майдасынан әр түрлі салада қолдануға бірнеше препараттардың, яғни өсімдіктерді қарқынды өсіретін, су тазалайтын, малды бордақылағанда қолданылатын және тағы басқа түрлері шығарылды. Бұл өзі қара ұнтақ түрінде,

керегіне қарай түрлі микроэлементтремен қанықтырылып, суда тез еритіндей, жасалған мезгілінен бастап 5 жылға дейін қолдануға болатындай етіп шығарылады.

Қазақстанның көп жері сорға айналып, топырағы эрозияға ұшырап жатқан жағдайда қоңыр көмірден алынатын гуминдік қышқылды қолдану ауылшаруашылық дақылдарынан мол өнім алудың кепілі болып табылады. Бұған препаратты әр түрлі дақылға қолданып, олардан контрольмен салыстырғанда мол өнім алынғанын көрсететін актілер бар екенін алға тартамыз.

Қоңыр көмірдің гуминдік қышқылы 30% -дан асқанынан көмірсілтілі реагент дайындауға болады. Ол терең ұңғымалар бұрғыланғанда бұрғылау ертінідісін реттеп отыруға қолданылатын қоспа. Бұл реагент Қазақстанда өндірілмейді, шетелден тасымалданады. Гуминдік қышқылы мол қоңыр көмірден (Қияқты, Ой-Қарағай) үлкен қазандықтардағы қақты тазалау, тері илеу, түрлі бояғыштар, атом реакторының ақаба суларын тазарту, сирек металдарды айыру және т.б. көптеген ерітінді қоспаларын алуға болады.

Тау-кен ісінде көмірден өндірілген препарат рекультивациялық жұмыстарда кеңінен қолдануға болатындығы, әуелі зертханалық сонан соң тәжірибе жұмыстарымен нақтыланады. Байыту фабрикасы бар жерде оның қалдықтары сақталатын қоймалар (хвостохранилище) жетіп артылады. Тіптен олар ондаған гектар жерді алып, пайдалы қолданыстан көп уақытқа сыртта қалып қояды. Сәл жел соқса болды шаң көтеріліп, айналасын пайдаға аспайтындай тұзды шөлге айналдырады [5].

Міне, осындай қоймалардың бетіне жабайы шөп, құрғақшылыққа төзімді бұта тәрізді өсімдіктердің дәнін препаратпен бұқтырып, кептіріп субстрат бетіне егуге болады.

Негізгі ғылыми зерттеулер мен жарияланымдарды талдау

Бізге дейінгі зерттеулер мен жарияланымдар тізбегіне сараптама жасасақ, табиғи шикізаттан гумат алу негізінде гуминді қышқылдардың бір валентті натрий, калий, аммоний катиондарымен бірге тұз пайда болуына қабілеттілігі жатыр. Бұл үшін осы элементтердің гидроксидтерінің су ерітіндісін қолданады [1-5]. Көміртегі бар шикізатты сілтілі реагенттермен өңдеу молекулааралық өзара әрекеттің бұзылуына және көмірдің макромолекулалық органикалық қосылыстарында химиялық байланыстың үзілуіне әкеп соқтырады.

Т:Ж=5:1 қатынаста қоңыр көмірді 42-45% натрий гидроксидін су ерітіндісімен араластыру арқылы «құрғақ тәсіл» технологиясы деп аталатын тәсіл бойынша гумат алу әдісі белгілі [3]. Бұрандалы иірмек көмегімен араластырылғанда қоспа экзотермикалық реакция салдарынан қызады. Осы үдеріс нәтижесінде 35-40% натрий гуматын құрайтын өнім пайда болады.

Көмірден гумин қышқылының шығуын арттыру мақсатында автор 5-6 сағат ішінде, сілті ерітіндісінде концентрациясы 2,0 N, ток тығыздығы 2,0-3,0 А/дм^2 және 60-65^{0}С температурада никель анодында көмірдің электролитикалық қышқылдану тәсілін ойлап тапты [5]. Концентрациясы 40%-ке дейін 75^{0}С температурада 3 сағат ішінде азот қышқылы ерітіндісімен көмірді тотықтандыру арқылы гумин қоспасын бөліп алу тәсілі де белгілі [6]. Бұл әдіспен гумин қышқылын бөліп алу 73%-ке дейін жетті. Гуминді қосылыстарын алу үшін реагент ретінде хлор, озондалған ауа, озон, азот тотығын пайдалануға да болады [6,7].

Гуминдік препаратты алудың тек физика-химиялық және химиялық тәсілі ғана емес, сонымен бірге шикізатқа әсердің физикалық әдісі де жасалынады: инфрадыбыс, радиолиз, бароформинг және т.б. көп түрлері қолданылады [8,9].

Ұсынылып отырған технологиямызда гумат қышқылы 46,52- ден 83,87 %-ке дейін алынды, әсіресе калий гидроскидін қолданғанда ең жоғарғы көрсеткіш ие болдық, ал төменгі деңгей-натрий карбонатымен әрекеттестіргенде шықты. Бұл

көрсеткіш алыс-жақын шетел көрсеткіштерінен көп алшақтығы жоқ екеніне көз жеткізілді.

Бұл еңбекте (J. Erro, O. Urrutia, R. Baigorri, M. Fuentes) мыс алуда байыту фабрикаларының қалдықтарын пайдаланудың Кипр еліндегі кейбір мәселелеріне тоқталады. Бұлардың ойынша, сол қалдықтардың бетінен шаң мен газ бөлінбеуінің технологиясымен экология мәселесіне көп көңіл бөлінбейтін елдерге тиісті дейді. Әрине авторлардың бұл концепциясы біздің елдің экология жөніндегі заңына қайшы келетіні көрініп тұр.

Осы көрсетілген авторлардың (Лиштван , Ю. Г. Янута , А.М. Абрамец) гуминдік препараттарды торфтан алынатыны айтылады. Бірақ Қазақстан елінде торф сияқты шикізат болмағандықтан біздің ұсынып отырған технологиямыз қоңыр көмірдің майдасынан және ол шикізатта гуминдік қышқылдың 30 %-тен жоғары көрсеткіші алынатын препараттың сапасының жоғары екенін көрсетеді және күкірт қышқылы сияқты өте зиянды ертіндіілер пайдаланбайды.

Бұл жұмыста (А.В. Савельева , Е.В. Мальцева , Н.В. Юдина) қоңыр көмірден гуминді қышқылдардың химиялық құрамы мен биостимуляциялық белсенділігін салыстырмалы зерттеу жүргізілген. Механохимиялық тотықтырылған көмірден алынған гумин қышқылдары табиғи жағдайда күйдірілген көмірден алынған гуминді қышқылдармен салыстырғанда жоғары биологиялық белсенділікті көрсеткен. Өкінішке орай, бұл препаратты шаң басу мәселесін шешуге арналған эксперименттік сынақтар көрсетілмеген.

Зерттеу әдістемелері

Қоңыр көмірдің майдасынан және биоқабатынан препарат өндіру үшін кешенді әдістемелер қолданылды. Осы жолда Қияқты көмір телімінен көмірмен жоғарғы қабатта жатқан қарашіріндіден сынамалық материалдар әкелінді. Ғылыми жұмыстың барысында қоңыр көмірдің сынамаларының физикалық – механикалық қасиеттерін анықтау үшін лабораториялық зерттеу жұмыстары жүргізілді, оған атомды-эмиссиялық спектрометрия әдісімен қатар физикалық модель жасалынды; әртүрлі жағдайда өндірілген препараттың физиологиялық қасиеттері анықталды; техникалық-экономикалық баға берілді.

Зерттеуден алынған мәліметтер

Кесте – Қияқты көмірінің биоқабатындағы микроэлементтері

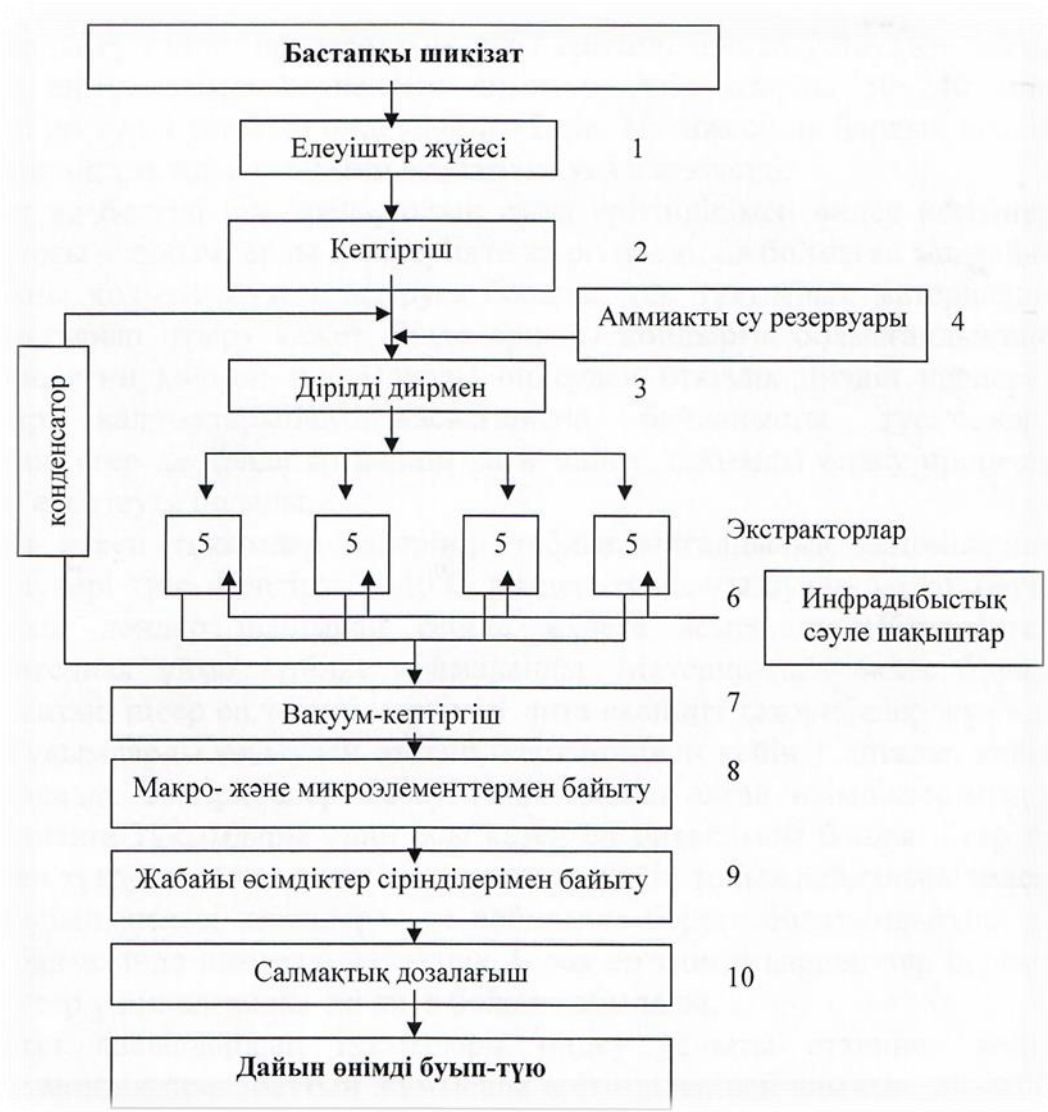
№	Компоненттер	Zn	Cn	Pb	Cl	Mn	Fe	Co
Биоқабаттағы жылжымалы м/э, мг/кг								
1	Биоқабат	1,4	0,6	5,0	1,1	19,0	25,0	1,7
Биоқабаттағы жалпы микроэлементтер мөлшері, мг/кг								
2	Биоқабат	50,4	26,8	10,0	1,6	448,0	23200	22,4

Бұл көрсеткіштерден бөлек, гумустың, жылжымалы және жалпылай азоттың, фосфордың және калийдің ара салмағы: азот-0,49, ерітіндіге көшетін азот 49,0; жылжымалы P_2O_5 — 140,5;K_2 O - 140,5; жалпылай P_2O_5 -0,17 % , K_2 O -0,9 %.

Қоңыр көмірді қопарылыспен әлде экскаватормен қазып алу, көлікке тиеу, түсіру кезінде майдаланып (25-35%), ал қоймада уақытында тотықтану үдерісі жүргендіктен үгітіліп тұтынушыларға өтпей , жылдан жылға көбейіп, түтінденіп біраз жерді алып жатады.

Сапашарты төмен көмірді әр түрлі қосындылардан тазартып кептіргішке түсіреміз (2), сонан кейін шикізат дірілді диірменге түседі де (3) 10-%-тік аммиак

суымен (С:Қ=1:1) араластырылады (4). Бұл жерде көмір әрі қарай 2- 6 мм -ге дейін ұнтақталады. Осындай қоймалжың қатар-қатар орналасқан экстракторларға (5) бөлініп түседі. Осы уақытта экстракторлардың астында орналасқан инфрадыбысшашқындармен бес минуттай әрекеттендіріледі. Ол дыбыстың жиілігі 15-20Гц-тен, температурасы 20-25^{0}С-тан аспауы тиіс. Осыдан кейін қоймалжың вакуумдық-кептіргішке түсіп (7) 45-60^{0}С-та 30 минуттай уақытта қайта кептіріледі (сурет).



Сурет – Қоңыр көмірден гуминдік препарат алу технологиясының сызбасы

Қоңыр көмірдің қарашіріндісін мұндай әдіспен алу басқа әдістерге қарағанда шикізатты мол үнемдейді, яғни 70% -тей гуминдік қышқылы бар көмірден оның 96%-не дейін препарат түріне көшеді.

Зерттеуден алынған мәліметтерді талқылау

Негізінен гумат алу технологиясы төмендегідей операцияларды жүргізуді қарастырады: бастапқы шикізат бөгде заттардан механикалық жолмен тазартылады, бастапқы шикізатты қажетті фракцияға дейін ұсақтап оны кептіреді. Алынған массаны 2-10 сағат бойы 1-ден 10% дейінгі концентрациялы сілтілі ерітіндімен және 5-тен 10 % дейін, 60-80^{0}С температурада С:Қ (5:1) ара қатынасында өңдеу, жуып сүзгіден өткізу, кептіру, ұсақтау және елеу. Осының бәрі бастапқы шикізаттың әр алуандығымен

түсіндіріледі, себебі түрлі кен орындарынан алынған көмір құрамы бойынша ерекшеленеді және бір кен орны шегінде айтарлық көрсеткіш шашырауы байқалады. Қоңыр көмір мен оның үстіндегі биоқабаты әр түрлі елеуіштерден өткізіліп, дірілді диірменге (мельница) салынады. Ол массаны 10 %-тік сулы аммиакпен араластырылып С:Қ (5:1), дірілді диірменнен өткізеді, ол жерден көмір 2-6 мм ұсақтықпен шығады. Осындай әдіспен дайындалған қоймалжың астауға бөлініп салынады. Онда 5 минут уақыт ішінде инфрақызыл сәуле шашқыштың (15-20 Гц) әсерінен көмірден гумус бөлінеді, ал ол кездегі экстрактордың ішіндегі температура 20-25 0С болуы тиіс, сонан кейін қоймалжың вакуумды-кептіргішке түсіп, 30 минут ішінде 60 0С температурада кептірілген препарат таразыға түседі.

Қорытынды

Көп елдерде гуминдік препараттар (натрий гуматы, калий гуматы, аммоний гуматы) ауылшаруашылық өнімдерін молынан алу үшін стимулятор ретінде және микротыңайтқыш ретінде қолданылып келеді. Мысалы, орта есеппен алғанда, ауылшаруашылық өнімін 25-40 % -ке көтереді, егіннің пісіп жетілуін 5-7 тәулікке және өсімдік құрамындағы нитраттарды 10-40 %-ке кемітеді.

Қалдық қоймаларын қайта қалпына келтіру бағытында қоңыр көмірдің майда қалдықтарынан, нақтылап айтқанда, құрамында 69 % қарашіріндісі бар Қияқты разрезінің көмірінен жаңа препарат-адаптоген алуға болатындығына көз жеткізілді.

Әдебиеттер

1 Христева Л.А. Роль гуминовых кислот в питании растений и гуминовых удобрений//Тр.почв.ин-та им.В.В. Докучаева. 1951. т.38. С.108-118.

2 Жалгасулы Н., Черний Г.М., Тумаков В.А. и др. Снижение негативного воздействия горно-обогатительных предприятий на воздушную среду. «Новости науки Казахстана», Алматы, 2003. Вып.3-С.23-28.

3 Жалгасулы Н., Сангидорж Б., Пивоваров Л.П. и др. Получение препаратов из бурого угля//Межд. научно-практич. конф. «Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности», г. Кемерово, 2003. –С. 234-236

4 Zhalgasuly N., Toktamysov M.T., Galits V.I. and others. International Mining Congress and Exhibition of Turkey – IMCET 2001. P. 735-736Complex Coal Processing of Kazakhstan Deposits.

5 Жалгасулы Н., Галиц В.И., Токтамысов М.Т. и др.Биотехнологическая рекультивация техногенных территорий Казахстана//Материалы международной научно-практической конференции “Инженерная наука на рубеже XXI века» Алматы, 2001 - С. 206

6 Строганов Б.П. Физиологические основы солеустойчивости растений. –М.: 1962.– 325 с.

7 Когут А.В., Абудгаливеа Г.Ю., Чулков Д.О. Экология және кен жұмыстарының қауіпсіздігі» бөлімінің ғылыми-практикалық айналымдағы орны мен үлесі//Горный журнал Казахстана № 8, 2015.-С.20-25

8 J. Erro, O. Urrutia, R. Baigorri, M. and other. Incorporation of humic-derived active molecules into compound NPK granulated fertilizers: main technical difficulties and potential solutions//Chemical and Biological Technologies in Agriculture, 4 June 2016

9 A. V. Savel’eva, E. V. Mal’tseva, N. V. Yudina . Composition of the water-soluble humic preparations of mechanically activated brown coals// Volume 51, Issue 1, pp 51–56

10 I. I. Lishtvan, Yu. G. Yanuta and other. Humic preparations from brown coal and peat and methods for their demineralization// A. M. AbrametsVolume 47, Issue 3, pp 147–152

11 Жалгасулы Н., Исмаилова А.А. Кен қалдықтарының бетінен шаң шығармау технологиясы//Международной научно-практической конференции

12 Абишевские чтения-2016 «Инновации в комплексной переработке минерального сырья».-Алматы, 2016.-С.247-250
13 Жалгасулы Н., Когут А.В., Исмаилова А.А. К вопросу мониторинга окружающей среды при освоении техногенных минеральных образований
14 Zhalgasuly N., Cherni G.M., Ismailova A.A. Technology for production of plants-growth stimulating preparation. XV-Balkan mineral processing congress. Sozopol, Bulgaria, 2013. Volume 2, p.1242-1244.
15 Zhalgasuly N., Cherni G.M., Ismailova A.A. Recycling of substandard brown coals of Kazakhstan. XV-Balkan mineral processing congress. Sozopol, Bulgaria, 2013. Volume 2, p.1101-1102.

Использование гуминового препарата из некондиционного угля для биологической рекультивации горнопромышленных отходов

Жалгасулы Н., Когут А.В., Исмаилова А.А.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ИГД им. Д.А. Кунаева», г. Алматы, Казахстан)

Объектом исследований являются технология получения физиологически активных гуминовых препаратов, способы подготовки водных растворов и эффективность их воздействий на семена и проростки зерновых и овощных культур, испытания препарата в жестких почвенно-климатических условиях аридной зоны Казахстана. Поэтому цель работы -разработка технологии получения препарата и агроприемов его использования для повышения урожайности сельскохозяйственных культур в экстремальных почвенно-климатических условиях на основе данных лабораторных и полевых испытаний, биофизического мониторинга, а также корректировки основных технологических параметров.
Представлены результаты испытаний экспериментального образца препарата, получаемого по разработанной технологии и агроприемов на различных типах низкопродуктивных почв засушливых зон республики. Методом биотестирования определены оптимальные концентрации водных растворов гуминового препарата для обработки семян сельскохозяйственных культур, оптимальные технологические параметры подготовки семян к посеву (продолжительность обработки гуминовым препаратом, отлежки семян и др.): определены оптимальные условия высева семян в почву (влажность субстрата, температура, засоление). Исследования проводились в лабораторных условиях в зимнее время и на опытных; участках в ряде фермерских хозяйствах.
В результате выполненных работ установлена эффективность препарата, получаемою по разработанной технологии на низкопродуктивных почвах с уровнем засоления 0,8 2,2 %. Повышение урожайности зерновых культур достигает 24,2 - 42,1 %. риса 76,2 - 78.6 %, а сои - 34,8 %.
Осуществлен монтаж опытной установки по получению гуминового препарата, на которой получено 550 кг препарата. Определены его химические и токсикологические свойства; получен сертификат соответствия КСС № 0049776. Данный препарат был использован при закладке стационарных и производственных испытаниях в хозяйствах Алматинской, Кызылординской и Северо-Казахстанской областях на 5 типах почв. Установлено, что физиологическое действие препарата наиболее эффективно проявляется на сильнозасоленых почвах в экстремальных почвенно-климатических условиях.

Ключевые слова: бурый уголь, переработка, гумат натрия, биотестирование, засоление, экологическая устойчивость, экстремальные факторы среды, рекультивация.

Введение

Программа индустриально-инновационного развития Казахстана, а также для решения многих комплексных задач рекультивации пылящих объектов горно-промышленных предприятий и сельского хозяйства необходимы новые виды композиционных материалов. Сложность строения и наличие разных функциональных групп, аминокислот, полисахаридов в составе гумуса определяют такие их функции, как аккумулятивная, подвижность, регуляторная, протекторная, физиологическая и др. К таким материалам относятся модифицированные гуминовые препараты. Гуматсодержащие соединения обладают уникальными свойствами, что позволяет расширить области их применения, особенно в засоленных почвах.

В отделе «Экологии и безопасности горных работ» Института горного дела им. Д.А. Кунаева разработана технология получения физиологически активного гумата натрия из бурого угля, обогащенного макро-микроэлементами и экстрактом полыни, повышающего экологическую устойчивость сельскохозяйственных культур к экстремальным факторам среды.

Опыты использования препаратов-адаптогенов для увеличения урожайности сельскохозяйственных культур, особенно сильнозасоленных почвах, были использованы по технологии обеспыливания поверхности хвостохранилищ, заключающийся по выращиванию на субстрате дикорастущих растений аридной зоны Центрального Казахстана.

Модифицированные гуминовые соединения также могут выступать в роли биологически активных веществ, сорбентов тяжелых металлов, радиоактивных элементов и органических токсичных соединений, т.е. они могут инкорпорировать некоторые пестициды, углеводороды, фенолы и др. Эти композиции также применяются для очистки природных и сточных вод, рекультивации деградированных и пылеподавлений загрязненных почв.

Ранее проведенными исследованиями гуминового препарата на низко продуктивных почвах в засушливых регионах, методом биотестирования определены оптимальные концентрации водных растворов гуминового препарата для обработки семян различных растений, оптимальные технологические параметры подготовки семян к посеву (продолжительность обработки гуминовым препаратом, отлежки семян и др.); определены оптимальные условия высева семян в почву (влажность, субстрата, температура, засоление).

В результате выполненных работ установлена эффективность препарата, получаемого по разработанной технологии на низкопродуктивных почвах с уровнем засоления 0,8-2,2 %. Данный опыт использован для целей пылеподавления на объектах горнопромышленного комплекса (хвостохранилищах, породных и золошлаковых отвалах).

Для предотвращения пылеобразования на хвостохранилищах исследованию подвергали семена дикорастущих растений аридной зоны, пророщенные на высокоминерализованных субстратах. Предпосевная обработка семян гуминовым препаратом позволила выявить его высокую эффективность на субстратах хвостохранилищ, обычно предоставленных серыми песками обогащения руд.

Гуминовые составляющие входящий в состав бурых углей являются веществами не синтетическою происхождения, не токсичны для человека и экосистемы в целом, что является положительным моментом их использования для различных нужд.

Казахстан располагает значительными запасами бурых углей, являющихся сырьем для получения этих материалов. Несмотря на наличие в Республике крупных месторождении бурых углей и достаточно развитой инфраструктуры для выпуска такой продукции, их производство не налажено. Поэтому разработка и промышленное внедрение технологии получения модифицированных гуминовых препаратов из природного углеводородного сырья является актуальной задачей, а создание производства таких материалов способствует расширению экспортного потенциала Республики и импортозамещению.

Дефицит водных ресурсов засушливый климат и значительное участие засоленных почв в структуре почвенного покрова Казахстана являются серьезным препятствием для повышения продуктивности земельных угодий классическими методами.

По использованию низко продуктивных земель и повышения рентабельности сельскохозяйственного производства разработаны нестандартные методологические подходы, базирующиеся на принципиально повой научно-теоретической концепции энергоинформационного земледелии. Рациональное применение на полях физиологически активных гуминовых препаратов - адаптогенов с полифункциональными свойствами, повышающих биоэнергетику и экологическую устойчивость сельскохозяйственных культур к экстремальным факторам среды обеспечит повышения урожайности товарной продукции с минимальной зависимостью от неблагоприятных почвенно-климатических условий.

Препарат стимулятор роста растений станет конкурентоспособным на внутреннем и внешнем рынках вследствие его невысокой цены, экологической чистоты, доступности и эффективности. Кроме того, при получении гуминового препарата применяется дешевое местное сырье и доступные реагенты, производство его базируется на использовании типового оборудования. Возможности экспорта и импортозамещения этого препарата высокие, потому что Республика подобные продукты в настоящее время закупает за рубежом. Налаживанием производства по технологии, которая разработана на основе представленных исследований, позволит не только заменить импортируемые в Казахстан аналоги, по и экспортировать гуминовый препарат, так как импортные аналоги уступают по свойствам и цене.

Методы исследования

В качестве субстратов использовали образцы следующих почв: лугово-сероземной орошаемой солончаковой; такыровидной солонцовато-солончаковой; такыровыдной незасоленной среднесуглинистой. Эти образцы подсушивали до воздушно-сухого состояния, просеивали через сито (3 мм).

Предпосевную обработку семян риса, пшеницы и ячменя проводили в 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 2,5; 3,0;3,5; 4,0% -ным водным раствором гумата натрия в течение 60 минут.

Сосуды с семенами риса поливали по массе водопроводной водой до полного насыщения субстрата. Влажность субстратов в сосудах с остальными культурами поддерживали на уровне 65-70 % его полной влагоемкости. По 100 г семян риса, пшеницы и ячменя замачивали в течение 10,30,60,120,180,240 и 420 минут. Обработанные семена подсушивали при t-20-40^{0}С до воздушно-сухого состояния. Уровни засоления почв определяли по классификациям Н.И. Базилевич и Е.И.Панковой [1-2].

В фазе вегетации 1-2, 2-3, 3-4 листа рис подкормливали сульфатом аммония из расчета по 20 кг/га на каждый сосуд.

Влажность почвы определяли термостатно-весовым способом с помощью нейтронного индикатора влажности ВПГР-1.

Химические анализы почв выполнены в химических лабораториях Института «Казгипроводхоз», Института почвоведения МСХ и КазНУ им аль-Фараби.

Технология получения гуматов

В основе выделения гуматов из природного сырья лежит способность гуминовых кислот к образованию солей с одновалентными катионами натрия, калия, аммония. Для этого применяют водные растворы гидроксидов этих элементов. Обработка углеродсодержащего сырья щелочными реагентами приводит к нарушению межмолекулярного взаимодействия и разрыву химических связей в макромолекулах органических соединений угля.

Известен способ извлечения гуматов по так называемой технологии «сухого метода, заключающийся в смешении бурого угля с 42-45% водным раствором гидроксида натрия при соотношении Т:Ж=5:1.

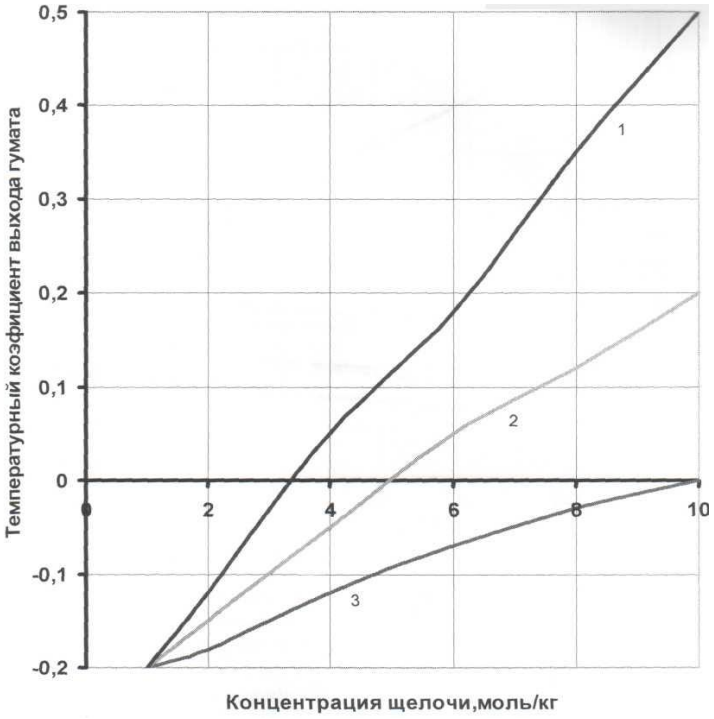
С целью повышения выхода гуминовых кислот из угля до 72-73% автором разработан способ электролитического окисления угля на никелевом аноде в течение 5-6 часов при температуре 60-65 ^{0}С.. Известен способ выделения гуминовых соединений путем окисления углей растворами азотной кислоты с концентрацией до 40% при температуре 75°С в течение 3-х часов. Выход гуминовых соединений достигает 60-70%

Для извлечения гуминовых соединений известно использование хлора, озонированного воздуха, озона, окислов азота.

Разрабатываются не только физико-химические и химические способы извлечения, но и физичекие методы воздействия на сырье: инфразвук, радиолиз, бароформинг и др.

Анализ известных способов [3-7] извлечения гуминовых соединений показывает, что наиболее эффективным и распространенным является способ «выщелачивания» гуминовых веществ из ископаемого сырья щелочными растворами.

Исследование влияния природы гидроксидов, температуры и концентрации на выход гуматов проводилось с использованием растворов LiOH при концентрации от 1 до 10 моль/кг, NaOH и KOH. Раствор аммиака не исследовался, вследствие его нетехнологичности (выделение газообразного аммиака) и образования нестойких гуматов. Результаты исследования представлены на рисунке 1.



1 - LiOH, 2 - NaOH, 3 - KOH

Рисунок 1 – Температурный коэффициент выхода гуматов как функция природы и концентрации щелочи

Как следует из представленной зависимости, наиболее высокий выход гуматов до 90% наблюдается в растворах LiOH исследованных концентраций, а в растворах гидроксида натрия - до 70%. По активности воздействия гидроксидов на выход гуматов видно, что возрастание наблюдается в ряду LiOH > NaOH> KOH. Для сравнения на рисунке 2, приведена зависимость выхода гумата при нагревании исходного угля (кривая 5). Выход гуматов достигает 15% при нагревании угля до температур 200-220°C, а при воздействии на уголь раствора сульфата натрия, имеющего нейтральную реакцию среды выход гуматов, даже при нагревании очень незначителен и не превышает 10%. Повышение концентрации щелочи способствует увеличению выхода гуматов, тогда как повышение температуры при концентрациях щелочи (NaOH) от 2 до 4 моль/кг угля не дает увеличения выхода гуматов (кривая 3,4).

Увеличение концентрации NaOH до 10 моль/кг угля повышает выход гуматов более чем на 50% при тех же температурах [8].

Реакция взаимодействия гуминовых веществ с ионами щелочных металлов при обычных условиях протекает медленно, на практике извлечения гуматов осуществляют, как правило, при повышенных температурах и избыточном давлении [11-12]. Однако, несмотря на то, что температурный фактор оказывает существенное влиянии па интенсивность в сравнительно узком интервале -80-160°C, верхний предел ограничен

отрицательным воздействием более высоких температур на химическую активность гуматов, а нижний - снижает выход продукта и увеличивает продолжительность процесса. Этот факт подтверждается результатами исследований методом термографии. В основу всех известных технологий и положены эти показатели.

Из анализа известных способов следует, что в настоящее время, ни одна из технологии получения гуматов не доведена до промышленного производства в силу объективных причин. Не отработаны основные требования к исходному сырью, точно не определены соотношения Т:Ж, концентрация раствора щелочи, фракционный состав исходного сырья и продолжительность обработки его щелочью, температурный режим и т.д. Многообразие исходного сырья, так-как угли не только различных месторождений отличаются по составу, но и в пределах одного месторождения наблюдается значительный разброс показателей.

Сырье для получения гуминового препарата весьма неоднородно и наблюдается значительный разброс по содержанию таких компонентом, как кремнезем, окислы алюминия и железа, а также микроэлементов. Эти данные подтверждают и многообразие технологий, технологических параметров.

Предлагаемый технологический процесс осуществляется следующим образом: исходное сырье (бурый уголь) очищается от посторонних включений с помощью системы сит и грохотов.

В основном технология получения гуматов предусматривает проведение следующих операции; механическая очистка исходного сырья от посторонних включений, дробление исходного сырья до необходимой фракции с одновременной просушкой. Обработка полученной массы щелочным раствором с концентрацией от 1 до 10%, в течение 2- 10 часов и соотношением Ж:Т от 5 до 10, при температуре 60-80°С, фильтрация с промывкой, сушка, размол, просеивание, упаковка.

Подготовленный уголь крупностью 0-5 мм обрабатывается раствором гидроксида натрия в чане из расчета 0,4 л на 1 кг угля. После определения концентрации

емкости щелочи герметично закрывается и оставляется на 12-15 часов Затем подготовленная масса выгружается на специально подготовленную площадку, разравнивается слоем в 2-3 см и подсушивается на воздухе до влажности 18-22%. Оптимальные параметры были установлены в результате испытаний.

Таблица – Оптимизация технологических параметров получения гумата натрия

Условия эксперимента: t -20-30^{0}С, концентрация - NaOH - 40%			
Гранулометрический состав, мм	Соотношение Т:Ж	Время выщелачивания, час	Выход гумата
0-2	1:0,5	2 5 10 15	30 40 50 60
0-5	1:0,75	2 5 10 15	40 60 78 85
0-10	1:1	2 5 10 15	30 45 60 70

Полученный гумат натрия обогащается растворами солей микроэлементов (цинк, молибден, кобальт, медь) и макроэлементами (железо, калий, фосфор, азот) с варьированием концентраций в следующих пределах (%):

- цинк – 0,10- 0,30; железо – 0,10-0,30; молибден – 0,05-0,21; кобальт – 0,01- 0,06; медь – 0,01-0,06; калий – 0,03-0,15; фосфор – 0,03-0,15 (концентрации микропримесей изменяли в зависимости от их содержания в исходном сырье, почве и потребностями растений).

Были проведены лабораторные исследования на пробах хвостов Жездинской обогатительной фабрики с использованием семян растений, произрастающих в этом регионе – полыни черной, житняка, пастернака, алаботы и др. Семена замачивали в водных растворах гуминового препарата концентрации 0,1÷0,9 % в течение 60 минут, затем подсушивали при температуре 20÷40°С до воздушно-сухого состояния в течение 2÷3 часов и высевали в подготовленный песок в субстрате хвостохранилища. При наблюдении установлено, что среди испытуемых растений наиболее перспективными для биологической рекультивации хвостов обогащения являются полынь, жантак и алабота.

Схема проведения опытных испытаний включала следующие условия: подготовка почвы, т.е. культуротехническая съемка; норма высева для полыни из расчета 4 кг/га, для житняка – 15 кг/га; глубина заделки семян житняка 2÷3 см, полыни – без заделки; способ посева полыни и житняка рядовой с междурядьем 15 см. На основании результатов лабораторных исследований установлена норма расхода семян полыни, алаботы, которая составляет 4 кг/га. Результаты наблюдений показали, что на контрольных делянках, засеянных семенами полыни не обработанных препаратом, всхожесть составила 18÷21 %, а на опытных делянках с использованием препарата - 87 %.

В фазе всходов и периода ветвления стебля проведено опрыскивание вегетирующих растений 0,04 %-ным водным раствором гуминового препарата в смеси с мочевиной из расчета 400 л на 1 га. Фенологические наблюдения в течение сезона показали, что на контрольных и опытных делянках растения житняка погибли. Полынь на контроле находилась в сильно угнетенном состоянии. На опытных делянках патологических симптомов угнетения растений не наблюдалось. Средняя высота растений составляла 72 см.

С целью усиления воздействия препарата на семена сельскохозяйственных растений и повышения устойчивости всходов к экспериментальным факторам среды, гумат натрия обрабатывался экстрактом полыни белоземельной в количестве 1-3% от массы гумата.

Экстракт полыни готовили настаиванием высушенной полыни в мягкой воде при температуре 20^0С в течение 12 часов. Использование экстракта полыни не случайно, так как при замачивании в 12,5-15 % водных экстрактах галофитов обладающих физиологически активными свойствами и заметно повышается солеустойчивость и продуктивность культурных растений. Авторами установлено, что этот вид полыни обладает хорошим инсектицидным, бактерицидным, фунгицидным действием, выгодно отличается от многих галофитов.

Поэтому оптимальные концентрации водных экстрактов полыни белой, применяемые для предпосевной обработки семян, были использованы нами для дополнительного обогащения нового физиологически активного гуминового препарата с целью улучшения его полифункциональных свойств на засоленных почвах.

Полученные результаты по предпосевной обработке семян в совокупности с другими агротехническими приемами, способствующими ускоренному получению всходов риса и сопутствующих рису культур на засоленных почвах.

Известно, что культурные растения проявляют наибольшую чувствительность к неблагоприятному воздействию солей в молодом возрасте, особенно в период

прорастания семян и появления всходов. Поэтому получение нормальных всходов и обеспечение их роста и развития на ранних этапах онтогенеза является решающим моментом для повышения эффективного плодородия засоленных почв, а все агромероприятия, направленные к ускорению получения всходов, способствуют ускорению роста растений и их экологической устойчивости. Одним из таких мероприятий является создание и поддержание оптимальной влажности засоленной почвы.

В вышеописанных лабораторных опытах уровни засоления и солевые составы испытуемых почвенных субстратов были постоянными, что позволило установить стабильное стимулирующее действие физиологически активного гуминового препарата на экологическую устойчивость сельскохозяйственных культур при оптимальных режимах предпосевной обработки. Поэтому в последующих экспериментах необходимо было изучить влияние разной степени засоления такыровидных почв на прорастание обработанных гуматом натрия семян риса, развитие растений в онтогенезе и их семенную продуктивность.

Рисунок 2 – Проведение лабораторных экспериментов на климатроне

Изучение эффективности нового физиологически активного гуминового препарата, обогащенного микро- и макроэлементами и экстрактами дикорастующих растений, например полыни белой, проводили путем постановки двух лабораторных опытов, методом биотестирования.

Миниклиматрон, в соответствии и требованиями ГОСТа (ГОСТ 10250-80, ГОСТ 12038-84) оснащен светонагревательными приборами, таймером и терморегуляторам.

При наблюдении установлено (таблица 2), что среди испытуемых растений наиболее перспективной для биологической рекультивации хвостохранилищ является полынь и алабота.

Таблица 2 – Предпосевная обработка всхожести семян препаратом

Разновидность растений	Всхожесть семян, %	Средняя
Алабота-контроль	24	3
Алабота обработанная	90	4
Житняк -контроль	16	-
Житняк обработанная	34	14

Выводы

Препарат повышает биоэнергетику семян и растений в онтогенезе и изменяет качество взаимодействия сельскохозяйственных культур с окружающей средой. Физиологическая активность и адаптогенные свойства препарата зависят от почвенно-мелиоративных условий сортовых и биологических особенностей культур.

Источники

1 Базилевич Н.И., Панкова Е.И.Опыт классификации почв по засолению// Почвоведение. 1968. No 11. -С .3-16.
2 Патент РФ 2036190. Способ получения гуматов щелочных металлов //Бануев А.А., Левинский Б.В. и др. опубл. 1995.
3 Аккулова З.Г., Оразбекова У.Х. Технология комплексной переработки углей Шубаркульского месторождения. / Тез. докл. Междун.- практич. конференции по проблемам развития угольной промыш. РК, Караганда, 1993, С. 23.
4 Аляутдинова Р.Х., Кухоренко Т.А., Екатеринина Л.Н. Уголь как сырье для получения гуминовых препаратов, повышающих урожайность сельскохозяйственных культур // Кокс и химия, 1984, № 12, С. 37-39.
5 Мамонов А.Г., Хайбуллин А.С., Мамонова Н.А. Приемы повышения экологической устойчивости сельскохозяйственных культур на низкопродуктивных почвах Казахстана.- Известия НТО «КАХАК», №2 (13), 2005.- С. 65-72.
6 Строганов Б.П. Физиологические основы солеустойчивости растений. – М.: 1962. – 325 с.
7 Мамонов А.Г., Хайбуллин А.С., Мамонова Н.А. Приемы повышения экологической устойчивости сельскохозяйственных культур на низкопродуктивных почвах Казахстана.- Известия НТО «КАХАК», №2 (13), 2005.- С. 65-72.
8 Мамонов А.Г., Кадук А.С., Корниненко В.А. Приемы повышения продуктивности щелочных засоленных почв рисовых плантаций Южного Прибалхашья.// Тезисы докладов Межд.эколог.форума по проблемам устойчивого развития Или-Балхашского бассейна «Балхаш-2000», Алматы, 2000. - С.98-99.

Внедрение системы диспетчеризации горнотранспортного комплекса на карьере с использованием стандартов проектного управления

Жанасов Е.М.
(ТОО ВИСТ Азия, г. Алматы, Казахстан)

Представлено описание технического обоснования проекта по внедрению системы «Карьер», разработанного с применением стандартов проектного управления, и оценена эффективность его реализации в производственных условиях.

Ключевые слова: горнотранспортный комплекс, система диспетчеризации, высокоточная навигация, проектное управление.

Производственная деятельность горнодобывающего предприятия включает совокупность технологических процессов добычи полезных ископаемых, управление которыми является весьма важным и сложным. Наиболее распространенный на сегодняшний день открытый способ добычи руды, доля которого в общем объеме добычи минерального сырья в мире превышает 70% [1], представлен карьерами, оснащенными мощной дорогостоящей крупногабаритной техникой, эффективная эксплуатация которой непосредственно влияет на экономические показатели горного предприятия. Качественное планирование и оперативный мониторинг выполнения сменных заданий в режиме реального времени на горном предприятии возможен только при использовании информационных технологий.

Учитывая необходимость ускорения темпов развития экономики Казахстана и улучшения качества жизни населения за счет использования цифровых технологий в среднесрочной перспективе, а также создание условий для перехода экономики Казахстана на принципиально новую траекторию развития, обеспечивающую создание цифровой экономики будущего в долгосрочной перспективе в декабре 2017 года постановлением Правительства РК №827 была утверждена Госпрограмма «Цифровой Казахстан» [2]. Для ее успешной реализации были, в частности, внесены дополнения в Правила обеспечения промышленной безопасности для опасных производственных объектов, ведущих горные и геологоразведочные работы. Так, в пункте 1711-1 отмечено, что объекты открытых горных работ по разработке твердых полезных ископаемых оснащаются системой позиционирования и автоматизированной системой диспетчеризации, мониторинга и учета фронта работ карьерных экскаваторов, управления буровыми станками с использованием спутниковой навигации, радиоэлектронными средствами и высокочастотными устройствами.

В настоящее время на рынке информационных технологий представлен широкий круг решений, одним из которых является система диспетчеризации горнотранспортного комплекса «КАРЬЕР», разработанная компанией ВИСТ Групп [3]. Эта система успешно внедряется на горнодобывающих предприятиях России, Казахстана и стран дальнего зарубежья с 1999 года.

Система решает следующие задачи:

– оптимальное распределение самосвалов по экскаваторам и пунктам разгрузки с учетом планируемого качества и объемов на складах, учета очередей и простоев;

– снижение влияния человеческого фактора на производительность работы горнотранспортного комплекса;

– увеличение объемов добычи текущим количеством техники;

– снижение расходов на ремонт и эксплуатацию техники.

Благодаря непрерывному обеспечению диспетчерского и управленческого персонала полной информацией о текущем положении и техническом состоянии находящихся в рабочей зоне самосвалов, которые оснащены бортовыми комплектами оборудования, повышается качество оперативного управления их работой.

Для определения в реальном времени направления движения, скорости и вида работы мобильного объекта в системе «КАРЬЕР» используется спутниковое определение координат с применением приемников глобальной системы позиционирования GPS. Состав АСУ ГТК «КАРЬЕР» представлен на рисунке 1 [4].

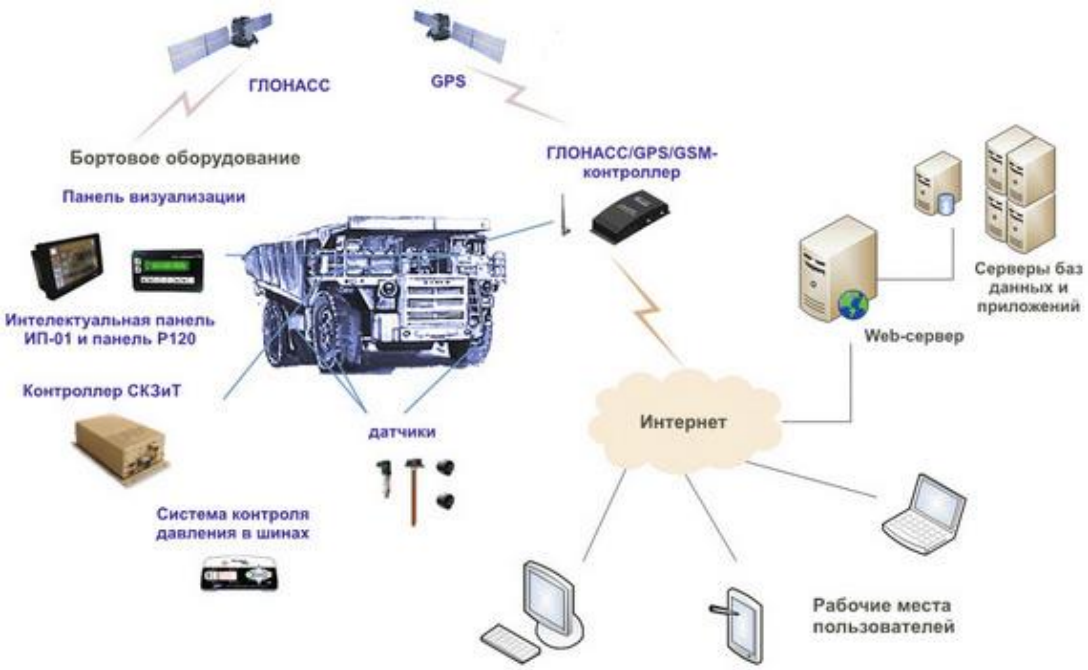


Рисунок 1 – Состав АСУ ГТК «КАРЬЕР»

Принципы построения этой системы позволяют расширять ее функции, добавляя новые модули, алгоритмы обработки, формы ввода и отчеты без перекомпиляции уже работающих модулей [3].

Программное обеспечение системы позволяет создавать необходимое количество рабочих мест пользователей, наделяя их определенными правами по использованию данных (разграничение доступа). Архивирование информации может производиться автоматически или по команде администратора. Данные о местоположении и состоянии машины собираются и накапливаются в ее бортовом контроллере, который периодически опрашивает датчики давления в подвесках самосвала, датчик уровня топлива и инклинометр, обрабатывает сигналы «подъем платформы», «ход вперед», «ход назад», «сборка схемы», сигнал с датчика вращения колеса и информацию с GPS приемника. Кроме этого, контроллер принимает и обрабатывает информацию, поступающую по радиоканалу с диспетчерского центра, и обрабатывает информацию, вводимую водителем на функциональной клавиатуре панели, установленной в кабине.

На панели визуализации водитель в любое время может увидеть и проконтролировать:

– вес груза;
– количество рейсов с начала смены;
– скорость движения;
– пробег груженого и порожнего самосвала за последний рейс;
– информацию об исправности системы.
– текстовое сообщение, посланное диспетчером или автоматически.

Вес груза в системе определяется с точностью до 5% от максимальной загрузки самосвала, однако ошибка взвешивания носит несистематический характер, поэтому средняя фактическая ошибка взвешивания груза за всю смену не превышает 1-2% от максимальной загрузки самосвала. В системе применяется наружная световая индикация степени загрузки автосамосвала для того, чтобы избежать перегруза, а контроль угла наклона площадки при погрузке при помощи одной из разновидности датчиков – инклинометров увеличивает точность определения веса груза. Точность определения уровня топлива в баке составляет 1-3% от объема бака в зависимости от типа датчика. Эта точность достаточна для исключения несанкционированного слива топлива и определения расхода топлива за смену. Для определения удельного расхода топлива по определенному маршруту используются усредненные данные по нескольким рейсам.

Таким образом, применение рассматриваемая информационной системы повышает эффективность работы горнотранспортного комплексам карьера. Опыт компании ВИСТ Групп показал, что применение системы АСУ ГТК «Карьер» позволяет повысить производительность на 5-15%; сократить затраты на эксплуатацию техники на 8%; снизить затраты за счет экономии топлива на 10-15% и сократить нетехнологические простои на 80%.

Внедрение информационных технологий требует применения методов проектного управления, учитывающих конкретные цели, сроки и ресурсные ограничения. Нами разработано техническое обоснование проекта внедрения системы АСУ ГТК «Карьер» для условий разработки золоторудного месторождения открытым способом. Карьеры, ведущие разработку золоторудных месторождений, имеют, как правило, существенно меньшие размеры в сравнении, например, с железорудными карьерами, что необходимо учитывать при разработке проекта внедрения системы АСУ ГТК «Карьер». Важным также является тот факт, что на горных предприятиях, как правило, на момент начала внедрения системы диспетчеризации уже используются IT-системы, с которыми необходимо интегрировать новую создаваемую систему. При разработке проекта была разработана иерархическая структура работ, представленная на рисунке 2.

Как видно из рисунка 2, система адаптируется к условиям эксплуатации и требованиям заказчика, благодаря чему ее пользователь получает наиболее оптимальный для себя инструмент. Окупаемость системы диспетчеризации достигается благодаря максимальной производительности использования транспорта в течение смены и оптимизации грузопотоков. Диспетчеризация в полном объеме предполагает подключение всего технологического оборудования: экскаваторов, автосамосвалов, бульдозеров и другой вспомогательной техники, работающих как на погрузке руды, так и на вскрышных работах. Важным элементом системы диспетчеризации является устойчивая связь с центральным сервером для высокоскоростной передачи данных, что обеспечивает мониторинг состояния работ в карьере в режиме on-line.

Система диспетчеризации позволяет осуществлять управление качеством рудопотока, направляемого на золотоизвлекательную фабрику, как это показано на рисунке 3 [3].

Таким образом, внедрение систем диспетчеризации горнотранспортных комплексов карьеров позволяет снизить производственные издержки. Контроль технологических процессов в режиме реального времени существенно снижает внештатные или аварийные ситуации.

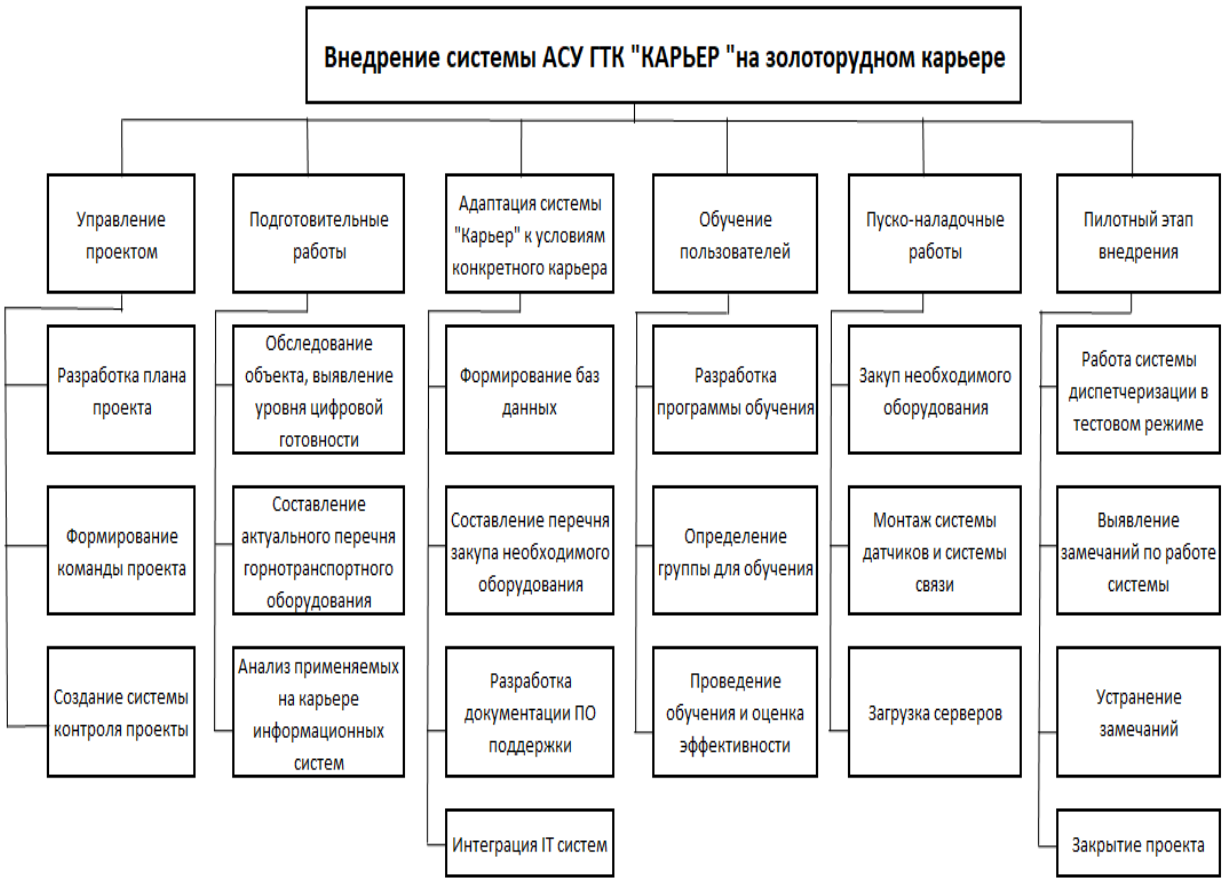


Рисунок 2 – Иерархическая структура работ по проекту внедрения системы АСУ ГТК «Карьер» на золоторудном месторождении

Рисунок 3 – Управление качеством рудопотока на обогатительную фабрику

Источники

1 Современное состояния карьерного транспорта. 2006. Электронная версия на сайте: http://library.stroit.ru/articles/carier/index.html.
2 Госпрограмма «Цифровой Казахстан» утверждена постановлением Правительства РК №827 от 12.12.2017.
3 АСУ ГТК «Карьер» Автоматическая диспетчеризация и оптимизация управления горнотранспортным комплексом. Электронная версия на сайте: http://vistgroup.ru/productions/asu-scc-quarry/.
4 Состав и функциональные возможности систем диспетчеризации ГТК. 2009. Электронная версия на сайте: http://library.stroit.ru/articles/disgtk?print=1

Анализ ведения горных работ на выбросоопасных угольных пластах в зонах геологических нарушений

Исабек Т.К., Хуанган Н., Айтпаева А.Р.
(Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан)

Данная статья посвящена рассмотрению разрушения угля как механическое дробление. В выбросоопасных угольных пластах поверхность массива слагается из кусочков углей различной формы. Между этими кусочками находятся тонкая угольная мелочь, зернистый или землистый уголь. Разгрузка угля от горного давления сопровождается быстрым раскрытием трещин, развивающихся по типу срастания пор. В результате появления свободных поверхностей происходят дегазация и вынос газовым потоком части высокодисперсных компонентов.

Ключевые слова: уголь, выбросоопасность, призабойная часть, подвигание выработки, газоносный, пласт, газонасыщенность, дробление, измельчение.

Разрушение угля рассматривается как механическое дробление и измельчение однородного и изотропного твёрдого тела и не связано с процессами, происходящими в угольном веществе. Не учтены особенности структуры угольного вещества. Модель механической дезинтеграции больше подходит для объяснения разрушения целиков угля. Кроме того, результаты исследований невозможно применить для прогнозирования выбросоопасных зон на пластах.

Однако выполненные фундаментальные исследования процессов в горном массиве позволили расширить круг теоретических исследований механизмов формирования выбросоопасных ситуаций в угольных пластах и вмещающих породах. Были определены направления разработки региональных и локальных способов предотвращения внезапных выбросов угля и газа.

Модель возникновения выброса для однородного по свойствам газоносного пласта следующая. При равномерной скорости подвигания выработки эпюры напряжений, давления газа и газопроницаемости в призабойной части пласта остаются неизменными. Происходит равномерный отжим пласта. В этом случае газодинамического явления не будет. Опасным этот пласт становится при неравномерной скорости подвигания выработки. При этом происходит скачкообразное перераспределение напряжений вблизи забоя. Массив угля не выдерживает нагрузки и деформируется в сторону выработки. В разрушающейся зоне увеличивается десорбция, фильтрация и выделение газа. Резко увеличивается скорость сближения вмещающих пород [2].

На основании исследований Забигайло В. Е., Иванов Б. М., Фейт Г. Н. и Яновская М. Ф. указывают, что свойства угольных пластов или отдельных пачек существенно отличаются для опасных и неопасных пластов. Практика разработки угольных пластов показала, что процессы, протекающие в массиве во время выбросов, не всегда описываются энергетической теорией В. В. Ходота. А. Э. Петросян, Б. М. Иванов и В. Г. Крупеня энергетическую концепцию дополнили волной дробления С. А. Христиановича и предложили теорию, в соответствии с которой "для возбуждения и развития внезапного выброса угля и газа необходимы следующие условия: наличие в газоносном пласте зон, предрасположенных к образованию новых и развитию природных трещин под воздействием горного давления в призабойной части пласта, достаточно большая газоотдающая (десорбирующая) способность угля". Модель возникновения выброса для однородного по свойствам газоносного пласта следующая. При равномерной скорости подвигания выработки эпюры напряжений, давления газа и

газопроницаемости в призабойной части пласта остаются неизменными. Происходит равномерный отжим пласта. В этом случае газодинамического явления не будет. Опасным этот пласт становится при неравномерной скорости подвигания выработки. При этом происходит скачкообразное перераспределение напряжений вблизи забоя. Массив угля не выдерживает нагрузки и деформируется в сторону выработки. В разрушающейся зоне увеличивается десорбция, фильтрация и выделение газа. Резко увеличивается скорость сближения вмещающих пород [3].

Таким образом, подготовка выбросоопасных ситуаций идет в несколько стадий. Первая стадия - накопление потенциальной энергии упругих деформаций и газа - характерна для всех газоносных пластов. В этой зоне повышается пустотность и трещиноватость без нарушение связи угля с массивом. В призабойной зоне напряжения изменяются от линейных до объемных. Растет количество трещин, ориентированных параллельно забою. Оценка напряженного состояния и запасов энергии осуществляется методами механики сплошных сред. На второй стадии в результате быстрого обнажения поверхности (во время взрывной отбойки, вскрытии пластов, выемке, бурении и др.) уменьшается нормальная составляющая тензора напряжений, действующих на площадках, параллельных поверхности забоя. Трещины вначале растут, а затем сжимаются под действием горного давления. На третьей стадии происходит лавинное разрушение массива под действием горного и газового давления.

И.М. Петухов и А.М. Линьков для решения проблемы выбросов предложили единую энергетически-силовую теорию, в которой объединили теоретические положения В.В. Ходота, С.А. Христиановича и Л.Н. Быкова. Они считают, что внезапные выбросы угля и газа и горные удары являются частными видами динамических явлений. Общими признаками разрушений является наличие в углях и породах больших запасов потенциальной энергии (упругих деформаций и сжатого газа) и ограниченная способность материала к необратимому поглощению энергии. При динамическом явлении энергия расширяющегося газа, упругих деформаций разрушающегося материала (угля) и окружающих пород складываются и действуют вместе. При этом энергия из окружающих пород притекает к очагу внезапного выброса. На первой подготовительной стадии материал разрыхляется в результате повышенного опорного давления, газопроницаемость его резко возрастает. При прочих равных условиях выбросоопасность зависит от горного давления. Инициирует внезапный выброс резкое обнажение поверхности в выбросоопасной зоне, которое происходит вследствие спонтанного местного разрушения или внедрения инструмента. Это вызывает перепад давления, достаточный для отделения частиц от поверхности. Расширяющийся газ увлекает оторвавшиеся частицы. Во второй стадии происходит окончательное разрушение материала, и процесс отделения кусков распространяется вглубь массива. В третьей стадии происходит движение смеси газа и частиц вглубь массива [1].

Прекращение волны разрушения происходит в четвертой стадии. Считается, что для прекращения выброса необходимо поставить специальные заградительные устройства.

По общей теории И.М. Петухова и А.М. Линькова основным фактором формирования выбросоопасной ситуации является опорное давление вышележащих пород. Оно влияет на газопроницаемость призабойной части пласта и на газовое давление в ней. При высоком опорном давлении система выходит из состояния равновесия и происходит инициирование (развязывание) выбросов. При непрочном материале и большой скорости обнажения поверхности возникает высокий градиент давления метана. Происходит разрушение и вынос угля и газа в выработку. Окончательное разрушение материала происходит в процессе отделения кусков и распространяется от поверхности обнажения вглубь массива.

Все рассмотренные теории основаны на первом начале термодинамики (законе сохранения энергии). Угольный пласт рассматривается как однородный материал, имеющий постоянные структурно-механические свойства: прочность, упругость, пластичность, трещиноватость. Эти свойства характеризуют материал для практического использования. Предпосылки разрушения пласта при внезапном выбросе рассматриваются с позиций механики сплошных сред. Разрушение пласта происходит на крупные фракции. Модель больше пригодна для разрушения блоков под прессом или падающим телом. В расчёте используется модуль упругости Е, область применения которого ограничивается упругими телами, а непрочный выбросоопасный уголь рассыпается, т. е. является неупругим [4].

Инициирование выброса может происходить при определенном соотношении прочности материала и притока энергии из окружающего массива, т.е. в любом месте пласта можно создать благоприятные условия для внезапного выброса. В то же время прогнозирование выбросоопасных условий в зонах геологических нарушений основано на визуальных признаках. Практика применения способов предотвращения внезапных выбросов показала, что эти теории являются неполными и должны совершенствоваться с учётом научных достижений геологии, углехимии, петрографии, а также химии и физики твёрдых веществ.

Николин В.И. и др. зональную выбросоопасность объясняют неравномерностью газоносности пластов. Выбросы происходят при концентрации напряжений и повышенной газоносности. Николин В.И. пишет «В последние годы число таких исследований резко уменьшилось, что отражает неудачи многолетних попыток найти решение проблемы в этом направлении». Изучение свойств угля свелось к изучению свойств образцов угля. Основной недостаток этих исследований заключался в их слабой связи с реальным угольным пластом. Одним из примеров является громадное число работ, направленных на изучение процессов сорбции газа углем, представленном брикетами [1].

В последние годы продолжались исследования структуры угля и угольного пласта, которые опирались на фундаментальные работы Ю.А. Жемчужникова. Были изучены основные составляющие части и структура угля. Существенный вклад в изучение микроструктурных свойств угольных пластов внесли исследования, выполненные в лаборатории теории внезапных выбросов угля и газа ИПКОН РАН А.Т. Айруни и др., а также И.Л. Эттинге- ром и др. Результаты их лабораторных исследований объясняют многие физико-химические процессы в угольном веществе. Однако результаты этих исследований, помогая изучить структуру вещества, не позволяют описать механизм инициирования внезапных выбросов и прогнозировать аномальные зоны в пластах.

В последнее время появились объяснения саморазрушения газонасыщенного угля с позиций физических процессов. Авторы указывают на возможность скачкообразного изменения характеристик вещества, которое испытывает фазовый переход. Такие условия возникают в газонасыщенном угле. В. В. Колесников и Н. Ф. Лосев отмечают, что газонасыщенный уголь имеет физические свойства, резко отличающиеся от исходной матрицы. В этом случае зависимость деформации от напряжения нелинейная и не подчиняется закону Гука. Нелинейность обусловлена растворенным в угле газом. Система метаноугольной смеси имеет два или более устойчивых состояния. При изменении термодинамических параметров (механической нагрузки, метаноносности) в системе может инициироваться переход в новое состояние равновесия. Процесс разрушения угля происходит в результате больших градиентов деформации, возникающих в твердом теле. Процесс можно описать при помощи зависимо-стей потенциала Гиббса от деформации. При разгрузке пласта в призабойной зоне состояние системы становится метастабильным. Система переходит в новое состояние, деформация резко увеличивается и возникает расслоение системы. Однако физические

модели разработаны для абстрактных молекул твердого вещества. На основании теоретических расчетов сделан вывод, что причиной саморазрушения выбросоопасного угля при механической нагрузке является его переход в метастабильное состояние. Переход системы в более низкие по энергии состояния сопровождается скачкообразным нарастанием давления в макропорах. Процесс разрушения в результате больших градиентов деформаций, возникающих в твёрдом теле. Саморазрушение есть следствие пространственно-неоднородной деформации, возникающей при распаде метастабильных систем. Происходит расслоение и разрушение угля, что приводит к образованию метаноугольной смеси. Выбросы происходят в зонах, где метан скапливается в твердых растворах [3, 4].

На основании анализа предшествующих гипотез газодинамических явлений, ряд авторов приходят к выводу, что физико-механическое состояние массива горных пород характеризуется не только глубиной залегания, напряженным состоянием и давления газа, но и определенным электрическим режимом. Последний обуславливается как региональными геоэлектрическими полями, так и локальными, возникающими при проведении горных выработок. При разрушении твердых хрупких тел в трещинах возникает трибоплазма, одним из компонентов которой являются электроны значительных энергий. Положительно заряженные ионы располагаются вблизи вновь образованных поверхностей. Система останется электрически нейтральной до появления внешнего источника энергии. Угольный пласт неоднороден. В нем пространственно распределены участки изоляторов и проводников. При разрушении хрупких тел вполне вероятно разделение зарядов внутри разрушающегося пласта на временных ("трибоплазменных") проводниках и возникновение существенного перевеса зарядов одного знака в центре будущего очага газодинамического явления. При этом возникнет силовое поле с большим запасом энергии. При подводе внешнего силового поля происходит электрический разряд, сопровождаемый электромеханическим эффектом. В результате возникают деформации в среде, измельчение и химический распад угля [1].

Анализ рассмотренных условий формирования выбросоопасных зон, природы и механизма инициирования внезапных выбросов метана и угля показал, что авторы рассматривают эту проблему с различных позиций. Это объясняется трудностью изучения объекта исследования.

Для прогнозирования выбросоопасных зон основным является вопрос о природе выбросоопасной зоны. Если выбросоопасная зона (внезапный выброс) образуется в результате случайного сочетания ряда факторов и условий, то предварительное прогнозирование ситуации вообще невозможно. Если выбросоопасная зона представляет собой локальный участок пласта или его слоя с аномальной структурой (зависящей от его генезиса) угольного вещества, предрасположенного в определённых условиях к внезапному разрушению и выбросу, то тогда представляется возможным прогнозировать условия его образования во время торфонакопления.

Очевидно, последнее предположение более реально. Доказательством является применение на всех опасных пластах локальных способов прогноза и предотвращения внезапных выбросов. Эти способы разрабатывались в предположении, что по ходу движения выработки возможна встреча с такой выбросоопасной зоной. Практика показала также, что имеются определённые признаки, свидетельствующие о приближении к такой зоне.

На этапе геологоразведочных работ, да и в горных выработках невозможно получить эти показатели, так как невозможно распространить характеристику угля в точке отбора пробы на окружающий массив пласта.

Таким образом, анализ показал, что проблема прогнозирования выбросоопасных зон и обеспечения безопасности нуждается в продолжение исследований. Из-за отсутствия достоверных сведений о местонахождении выбросоопасных зон в пределах

пласта на большом участке шахтного поля вынуждены осуществлять дорогостоящие и небезопасные мероприятия для предотвращения внезапных выбросов угля и газа, которые значительно снижают темпы проходческих работ. При выполнении локальных мероприятий существует большая доля вероятности газодинамических проявлений. Прогнозирование выбросоопасных зон и установление природы формирования угольного вещества в этой локальной с геолого-генетических особенностей зоне, является предпосылкой обеспечения безопасных условия при проведении горных выработок.[3]

Источники

1 Есполова Р.С. «Прогноз устойчивости углевмещающих пород в горных выработках на основе построения литолого-фациальных и геолого-структурных карт шахтных полей (на примере шахты «Казахстанская»). Основные направления научно-технического прогресса при поисках и разведке твердых горючих полезных ископаемых // Тезисы докладов 8 Всесоюзного угольного совещания. – Ростов на Дону: Центральное правление НТГО, 1986. - Ч. 1. – С. 93-94.

2 Айтпаева А.Р., Исабек Т.К. «Механизмы возникновения внезапных выбросов угля и газа в зоне геологических нарушений» // Труды Международной научно-практической конференции «Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения № 10), г. Караганда, КарГТУ, 14-15 июня 2018 г. – С. 26-28.

3 Инструкция по безопасному ведению горных работ на пластах, опасных по внезапным выбросам угля и газа. - Караганда: КазНИИБГП, 1995. - 177 с.

4 Константинова А. Г. Сейсмоакустические исследования предвыбросных разрушений угольных пластов. – М.: Наука, 1977. – 132 с.

Разработка математической модели расчета резерва карьерных автосамосвалов для обеспечения коэффициента использования парка машин и выполнения плановых работ

Кадыров А.С., Жаркенов Н.Б.
(Карагандинский Государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан)

Предложено новое решение обеспечения работоспособности карьерных автосамосвалов, которое позволяет повысить доходную часть предприятия за счет создания резерва автосамосвалов на случай отказа действующих машин и новый метод определения оптимальной очередности выполнения ремонтных воздействий для карьерных автосамосвалов за счет наложения пересечения множества внезапных отказов и множества времени их устранения.

Ключевые слова: ремонт, автосамосвал, оптимальность, очередность, резерв, дисконтированный доход, отказ, содержание.

В качестве примера рассмотрим предприятия, выполняющие автотранспортные услуги и осуществляющие техническое обслуживание и ремонт карьерной техники собственными силами.

Однако, возможный нововедение позволяющие улучшить работу предприятия.

В качестве критерия оптимальности примем дисконтированный доход D предприятия на основе выдаваемым продукциям.

Рассмотрим вариант повышения дохода за счет создания резерва автосамосвалов на случае отказа действующих машин. При этом работа автотранспорта и получение дохода останутся на прежнем уровне, а затраты могут быть увиличены за счет содержанием баланса резервных автомобилей.

Опредилим оптимальное количество единиц резерва и затраты на его содержание. Предположим что число резерва определяется величиной i, капиталовложения K, время эксплуатация машин (моторесурс) $t_м$, время нахождение в резерве $t_р$, стоимость работ машин $C_р$, дисконтированный часовой доход $D_ч$.

Тогда для достижения максимального дохода необходимо чтобы затраты на ремонт и содержание машин были меньше приносимого дохода им:

$$i(EK+C_Р t_р) - D_ч t < 0 \qquad (1)$$

где Е – нормативный коэффициент эффективности капиталовложений определяемый каждой предприятии, документе «Учетная политика».

Проведя преобразование получим:

$$i < \frac{D_ч t_р}{EK + C_Р t_р} \qquad (2)$$

Число i определяет количество резерва, при котором его содержание становится выгодным.

Исходя из зависимости следует, что чем меньше капиталовложения, тем больше мы можем содержать единицы резерва. В связи с этим рекомендуется содержать в резерве машины находящиеся на пределе своего моторесурса.

Эти машины не могут эксплуатироваться значительные время, но в состояние заменить выбывшие машины на короткое время.

Для удобства расчетов перейдем от учета нормативных коэффициентов к расчету времени моторесурса. Тогда затраты на капиталовложения будет определяться зависимостью:

$$З = \frac{iK}{t_м}\, t_p, \tag{3}$$

где $t_м$- время экспуатации машин (моторесурс);
t_p – время нахождения в резерве.

С учетом затрат на хранение машин зависимость (3) можно преобразовать:

$$З = \frac{iK}{t_м}\, t_p + С_ч t_p\ , \tag{4}$$

где $С_ч$ – часовые затраты на хранение машин в резерве.

Содержание резерва автомобилей выгодно в том случае, если затраты на резерв меньше возможных потерь от простоя автомобиля во время ремонта. То есть:

$$З \leq D_ч t_п, \tag{5}$$

где $D_ч$ – часовой дисконтированный доход от работы техники;
$t_п$ – время простоя в ремонте.

В данном случае часовой дисконтрованный доход $D_ч$ равен ущербу от простоя техники:

$$D_ч = U_ч, \tag{6}$$

В конкретных условиях необходимо учитывать вероятность простоя техники, тогда:

$$З = \nu U_ч t_п, \tag{7}$$

где ν – вероятность от простоя техники, определяемый по методикам предложены в главе 3.

В предыдущий главе определены вероятности простоя автомобилей, составляющий например на АО «Шубарколь Комир»:

С учетом зависимости 3, 4, 5, 6, 7 получим в развернутом в виде:

$$\frac{iK}{t_м} + iС_ч t_p \leq \nu U_ч t_п \tag{8}$$

Проведя преобразование найдем зависимость который определяет количество машин в резерве:

$$i \leq \frac{\nu D_ч t_м t_п}{K + t_P t_м C_ч} \tag{9}$$

В случае если аммортизационные отчисление на технику перечислены полностью, зависимость (9) составляется в виде:

$$i \leq \nu \times \frac{U_ч}{C_ч} \times \frac{t_п}{t_P} \quad (10)$$

$$i \leq \nu \times r_1 \times r_2 \quad (11)$$

где $r_1 = \frac{U_ч}{C_ч}$, $r_2 = \frac{t_п}{t_P}$ - соответственно безразмерные коэффициенты.

Безразмерный коэффициент r_1 характеризует отношение часового ущерба к часовым затратам на хранение техники в резерве. А безразмерный коэффициент r_2 отношение времени простоя ко времени хахождения машинв резерве.

Безразмерные коэффициенты $r_{1,}r_2$ являются критериями подобия и позволяют переходить от работы в одних конкретных условиях к другим.

Приведем пример. Положим, ущерб от простоя техники БелАЗ 7530 (220 тонны) за 1 час составляет $U_ч = 100000$ тг, часовая стоимость хранение равна $C_ч = 1000$ тг, время простоя в ремонте 25 дней, время хранения 365 дней, вероятность от простоя техники составляет $\nu = 0{,}7$.

$$i \leq \nu \frac{U_ч}{C_ч} \frac{t_п}{t_P} = 0{,}7 \times \frac{100000}{1000} \times \frac{25}{365} = 4{,}7 \approx 5$$

Количество машин в резерв должно быть равно $i = 5$ автомобилей.

В расчетах принято что машина-резерва усреднённая по показателям производителя. Общая производительность должна составлять:

$$П_{\Sigma} = i\ П_{ср} \quad (12)$$

где $П_{\Sigma}$ – суммарная производительность;

$П_{ср}$- средняя производительность.

Для выбора комплекта резерва, общая производительность выбранных машин должна определяться множеством машин которое необходимо отремонтировать обозначенной буквой А-А.

Полученные зависимости позволяет определить производительность и машин в резерве.

Остро стоит задача очередность ремонта техники в случае, если объем работ техники превышает производительность возможных ремонтных подразделений.

Предположем множество машин которое необходимо отремонтировать обозначаем буквой *A*. Причем каждый ремонт характеризуется временем *t*.

При этом существует неопределенный ряд

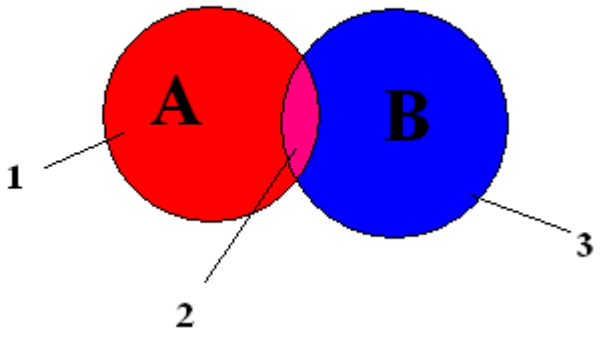
$$A\{t_1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots t_k\} \quad (13)$$

при этом

$$t_1 < t_2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots < t_к \quad (14)$$

Возможность ремонтного подразделения описывается множеством возможных ремонтных воздействий *B:*

$$B\{k_1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots k_n\} \quad (15)$$



1- множество машин которое необходимо отремонтировать,
2- оптимальный очередность ремонта карьерных автосамосвалов,
3- время устранения отказов

Рисунок 1 – Пересечение множеств A∩B

Максимальный доход предприятия возможен при наибольшем выходом машин из ремонта.Поэтому впервую очередь необходимо ремонтировать машины с наименьшими показателями *t*. То есть этот процесс можно описать матрицей:

$$\begin{matrix} t_1, t_2 \dots\dots\dots\dots\dots . t_j \\ k_1, k_2 \dots\dots\dots\dots . k_n \end{matrix} \quad (16)$$

Причем $j=n$ и $j=k$.

Пересечения множества внезапных отказов и множества времени их устранения дает оптимальную очередность ремонта карьерных автосамосвалов.

В диссертационной работе Э.Ж. Кызылбаевой приведена зависимость:

$$t_2 = t_1 - t_4 \frac{U_0}{U_X}, \quad (17)$$

где t_1 – время отказа;
t_2 – оптимальное время складирования узла или агрегата;
t_4 – время выхода автомобиля в рабочее состояние после ремонта;
U_x– ущерб от хранения;
U_0 – ущерб от ожидания выхода на линию.

Это зависимость должна быть скорректирована с учетом первоочередного приобретения запасных частей агрегатов и деталей, с вероятности и срока их установки при ремонте.

$$\begin{cases} П_Р = \nu_п t_i \\ t_i \to min \end{cases}, \quad (18)$$

где $П_Р$ – производительность ремонта;
$\nu_п$ – вероятность выхода агрегатов и узлов, деталей из строя;
t_i – время в ремонте.

Зависимости (17) величина $\frac{U_O}{U_X}$ должна стремиться к единице. Тогда получим систему уравнения определяющих количество машин резерва, общую производительность машин резерва, первоочередность ремонта в зависимости от вероятности отказа и от производственной мощности предприятия, а также оптимальное времени складирования запасных частей.

$$\begin{cases} i \leq \nu \frac{U_ч}{C_ч} \frac{t_п}{t_P}; \\ A \cap B \rightarrow \max D; \\ \Pi_\Sigma = i\, \Pi_{ср}; \\ t_2 = t_1 - t_4 \frac{U_0}{U_X}. \end{cases} \quad (19)$$

Граничными условиями является:

$$\begin{cases} \Pi_Р = \nu_п t_i \\ \nu_п \rightarrow max \\ t_i \rightarrow min \end{cases} \quad (20)$$

А также,

$$lim \frac{U_O}{U_X} \rightarrow 1 \quad (21)$$

Полученные зависимости позволяют расчитать организацию нового подхода работы сервисной организации с применением резерва $i \leq \nu \frac{U_ч}{C_ч} \frac{t_п}{t_P}$, порядком началом ремонта $A \cap B \rightarrow \max D$; и производственной мощности $\Pi_\Sigma = i\, \Pi_{ср}$; время начало складирования с учетом того что предел ущерба должен стримится к 1.

Выводы

Полученные зависимости описывает систему уравнения, которая позволяет разработать мероприятия по повышению показателей надежности большегрузного карьерного автосамосвала. Внедрение этих мероприятий позволит оценить показатели надежности и затраты на поддержание в работоспособном состоянии, определить оптимальную стратегию технического обслуживания и ремонта карьерных автосамосвалов.

Плазмохимический метод переработки углеводородных отходов в синтез-газ

Касенов Р.З., Нагуман П.Н., Зейноллин Р.Р., Алиева М.Р., Нуржанова К.О.
(Карагандинский государственный технический университет, Караганда, Казахстан)

Рассматриваются плазмохимические методы получения синтез-газа из отходов коксохимического производства на плазменно-дуговой установке. Методами газовой хроматографии проведен анализ состава полученной газовой смеси.

Ключевые слова: плазмохимия, плазменные процессы, коксохимия, пиролиз, термическая газификация.

Развитие в мире энергетики, основанной на использовании возобновляемых источников энергии, стимулируется дефицитом традиционных топливно-энергетических ресурсов и экологическими проблемами. В настоящее время возрастает интерес к созданию на базе плазменных процессов новых экологически безопасных технологий [1,2].

Современный Казахстан - одно из государств с богатейшими запасами топливно-энергетических ресурсов. Однако ввиду того, что нефть, газ, уголь являются исчерпаемыми природными богатствами, а также их использование приносит огромный вред окружающей среде, разработка альтернативных источников энергии является актуальной экологической, экономической и научной задачей.

Одним из наиболее перспективных заменителей классических видов топлива является синтез-газ, образующийся в процессе переработки и утилизации отходов нефтегазовых, коксохимических, энергетических отраслей промышленности. Топливный синтез- газ имеет широкое применение и может использоваться для всех видов топок, котлов центрального отопления, а также для получения электроэнергии. Большим достоинством синтез-газа является постоянство температуры при сгорании на протяжении нескольких часов. Теплотворная способности синтез-газа составляет 7920 ккал/кг, угля 6770 ккал/кг. Зольность до 1,5%, у угля 20-35% [3].

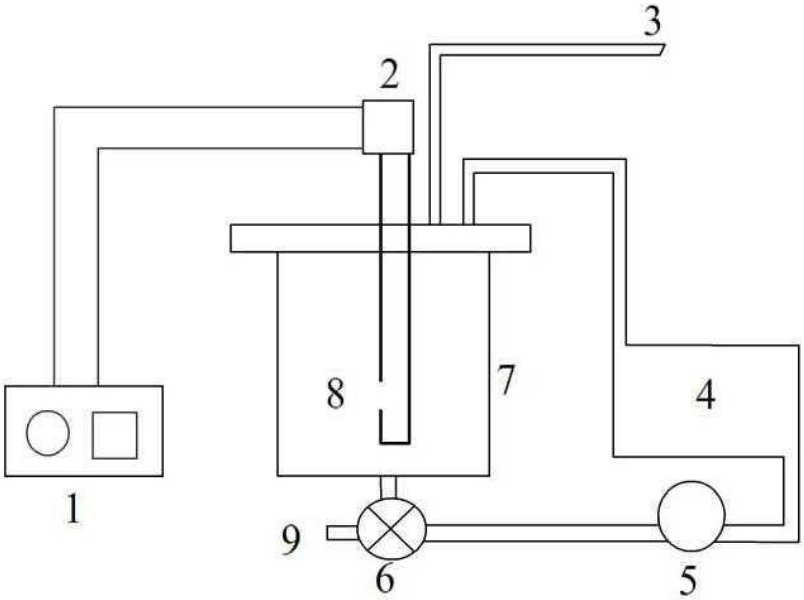
Известные на сегодня промышленные плазменные установки характеризуются высокими градиентами параметров в реакционной зоне, обусловленные свойствами плазменных струй [4,5]. В результате различные объемы материала отходов газифицируются с различной скоростью, а в высокотемпературной зоне могут образовываться новые нежелательные соединения, например, оксиды азота и др. При высокотемпературном паровом пиролизе, за счет высоких транспортных свойств пара, устанавливается одинаковый температурный и концентрационный режим по всему реакционному объему. Процесс становится полностью контролируемым и управляемым, что очень важно для переработки отходов переменного химического состава. А при температуре более 1000 °С весь углерод из любых соединений переходит в газ – СО. С увеличением температуры скорость реакций газификации возрастает. А уже при температуре стенок реактора 1300 – 1500 °С скорость плазменно паровой газификации органических отходов в несколько раз превышает скорость их горения в воздухе.

Сжигание отходов с целью получения тепла на выработку электроэнергии приводит к еще большему загрязнению окружающей среды. Это объясняется тем, что потребление электроэнергией постоянно, имеет суточные и сезонные пики, что, соответственно, приводит к колебаниям нагрузки топок мусоросжигающих котлов и, как следствие, к дополнительному недожегу отходов и еще большему выбросу вредныхвеществ с дымовыми газами, шлаком, золой и сточными водами. Чтобы

исключить недожег в топках появились схемы управления потоками мусора "flow control". Однако, несмотря на принимаемые меры, по чисто техническим причинам (невозможность получения необходимых параметров пара) стоимость электроэнергии, производимой на мусоросжигающих заводах, неможет конкурировать со стоимостью электроэнергии на электростанциях [6].

Несмотря на то, что теплотворная способность пиролизного газа из отходов в 3 - 4 раза ниже, чем у природного, тем не менее вырабатываемого тепла хватает не только на самоподдержание реакции пиролиза (отбирается от 15 до 25% для реальных составов топлива), но и на выработку товарного тепла и электроэнергии, продажа которых значительно улучшает коммерческую привлекательность технологии. Процесс газификации имеет высокий энергетический КПД (до 95%), низкие линейные скорости газового потока в реакторе обеспечивают крайне низкий вынос пылевых частиц с продукт-газом, что дает возможность сильно сократить капитальные затраты на газоочистное и энергетическое оборудование; в некоторых случаях, когда необходимо проводить очистку газовых выбросов от соединений серы, хлора или фтора, пыли, паров ртути, очищать продукт-газ оказывается проще, чем дымовые газы, благодаря низкой температуре, на порядок меньшему объему и более высокой концентрации загрязнителей; кроме того, сера присутствует в продукт-газе в восстановленных формах (H_2S, COS), которые много проще поглотить, чем SO_2; при газификации происходит частичное разложение азотсодержащих органических соединений в бескислородной среде, что дает меньшее количество окислов азота в дымовых газах. Термическая газификация – единственная альтернатива прямому (пламенному) сжиганию отходов. А газификация отходов при температуре не менее 16000 С – одно из обязательных условий предотвращения активного образования диоксинов и фуранов. Но высокотемпературный пиролиз - сложная техническая задача, поскольку подвод дополнительной теплоты возможен только за счет весьма энергоемких методов: прямого электронагрева или плазменных технологий [7].

Авторами был разработан способ получения синтез-газа из отходов коксохимического производства на плазменно-дуговой установке. Принципиальная схема установки приведена на рисунке 1.



1 - блок управления, 2 - привод электрода, 3 - газоотвод, 4 - радиатор, 5 - циркуляционный насос, 6 - кран, 7 - ячейка, 8 - электроды, 9 - слив

Рисунок 1 – Схема лабораторной установки плазмохимической переработки отходовживотноводства (навоз) в синтез-газ

Эксперименты проведены на лабораторной опытной установке (рисунок 2), с объемом реактора 4 литра и циркулируемым объемом через охладительную систему 8 литров. В ячейку объемом 4 л поместили 300 г каменноугольной смолы и 3,7 л воды. При протекании реакции в течение 15 минут объем выделившегося газа составил 0,021 $м^3$. Объем выделившегося газа измеряли с помощью счетчика газа. Увеличение времени процесса до 30 минут привело к образованию синтез газа объемом 0,039 $м^3$. Через 45 минут обработки общий объем выделившегося газа - 0,062 $м^3$. Общий расход электрода- 17 г. Эксперимент проводили в следующих условиях: сила тока - 50А, напряжение - 20В, диаметр графитового электрода – 5 мм, диаметр вольфрамового электрода – 5 мм. Выделившейся синтез- газ через компрессор собирали в герметические емкости с манометром (рисунок.3).

Рисунок 2 – Лабораторная плазмохимическая установка

Рисунок 3 – мкости для сбора синтез-газа

Анализ компонентов состава газовой смеси, полученной на лабораторной установке выполнили на газовом хроматографе Кристалл Люкс 4000, снабженным детектором теплопроводности (Таблица 1).

Таблица 1 – Состав и объемные доли газовой смеси, полученной плазмохимическим методом

№	Компоненты	Время обработки (мин)			
		1	15	30	45
1	H_2	1,2	51,76	54,58	58,72
2	O_2	22,29	0	0	0,46
3	CO	0	32,9	33,29	32,6
4	CO_2	,078	17,74	13,06	17,27
5	N_2	81,15	6,35	2,7	3,9
6	C_2H_6	0	0,011	0,009	0,0054
7	CH_4	0	0,03	0	0,024

Установлено, что при увеличении времени обработки объемные доли синтез- газа в газовой смеси возрастают [6, 7].

При высокотемпературном пиролизе из всех видов органического сырья, входящего в состав отходов в любом соотношении отдельных компонентов, образуется пиролизный газ практически одинакового состава, представляющий собой смесь горючих (в основном моноксида углерода – CO и водорода – H_2, а в зависимости от условий процесса могут образовываться метан – CH_4, этилен – C_2H_4) и присутствовать негорючие газы (диоксид углерода – CO_2 и азот – N_2)[8-10]. Это означает, что в одном и том же пиролизном реакторе можно перерабатывать отходы любой морфологии (состава) и использовать полученный синтетический газ для дальнейшей переработки в тепловую или электрическую энергию по схемам использования природного газа с теми же экологическими нагрузками на окружающую среду.

Преимущества плазмохимического метода:

- экологическая чистота, без вредных выбросов по сравнению с методами прямого сжигания;
- высокая скорость газификации;
- возможность получения сжиженного газа;
- утилизация углеводородных отходов;

Источники

1 Петров С.В., Коржик В.Н., Маринский Г.С., Вербовский А.В Плазменно дуговая технология получения нового экологически чистого топлива // Сварщик. – 2007. - №2. - С. 7-10.

2 Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. I. Процесс Фишера-Тропша и оксо-синтез // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. ≐3. С. 69-74.

3 Synthesis gas combustion fundamentals and applications / Tim Lieuwen, Vigor Yang, Richard Yetter. – CRC Press, 2010. – 403 p

4 Даутов Г.Ю., Тимошевский А.Н., Михайлов Б.И. и др. Генерация низкотемпературной плазмы и плазменные технологии. Проблемы и перспективы. Новосибирск: Наука. СП РАН, 2004. 464 с. (Низкотемпературная плазма. Т. 20).

5 Жуков М.Ф., Засыпкин И.М., Михайлов Б.И. и др. Электродуговые генераторы термической плазмы. Новосибирск: Наука. СПРАН, 1999. 712 с. (Низкотемпературнаяплазма. Т. 17).

6 Мустафин Е.С., Касенов Р.З., Пудов И.М., Айнабаев А.А., Сатымбаева А.С. Переработка отходов птицефабрик в синтез-газ методом плазмохимии// Material sof the XII international scientific and practical conference «Science without borders 2016», March 30-April 7, 2016г. С.62-65.
7 Мустафин Е.С., Касенов Р.З., Пудов И.М., Айнабаев А.А., Дюсекеева А.Т., Кездикбаева А.Т. Переработка углеводородных и сельскохозяйственных отходов в синтез-газ методом плазмохимии// Материалы Республиканской научно-практической конференции «ЭКСПО-2017: Технологии будущего», Караганда, 21-22 октября 2016г. С.92-95.

Оптимизация схем обогащения медных руд на основе использования нетрадиционных реагентов

Каткеева Г.Л., Оскембеков И.М., Гизатуллина Д.Р., Буркитсетеркызы Г., Туребекова К.С., Жунусов Е.М., Жунусов А.М.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ХМИ им. Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан)

Разработан способ получения сульфидизатора на основе механоактивированной серы и проведены исследования по сульфидизации окисленных медных руд предложенным сульфидизатором. Результаты укрупненно-лабораторных испытаний подтверждают эффективность способа применения реагента из механоактивированной серы в схеме обогащения окисленного медного сырья. Так же проведены исследования по применению реагента Р-66 в качестве регулятора среды и как альтернатива замены извести при флотации сульфидных руд. Проведены лабораторные, укрупненно-лабораторные и промышленные испытания данного реагента.

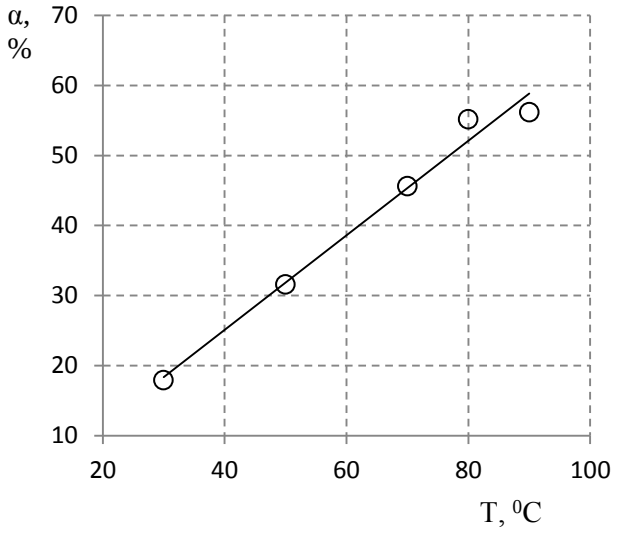
Ключевые слова: обогащение, медные руды, реагенты сульфидизатор и регулятор среды, флотация, механоактивированная сера.

Сульфидирующие свойства реагента на основе механоактивированной серы были опробованы на окисленной медной руде Жезказганского месторождения состава, масс., %: $Cu_{общ.}$ – 1,4; $Cu_{ок}$ – 1,2; SiO_2 – 79,64; Al_2O_3 – 6,0; CaO – 0,88; Fe – 1,6; MgO – 0,66; $S_{общ.}$ – 0,16, измельченной до 85 % выхода класса крупности -0,071 мм с использованием полисульфида натрия, приготовленного на основе механоактивированной серы.

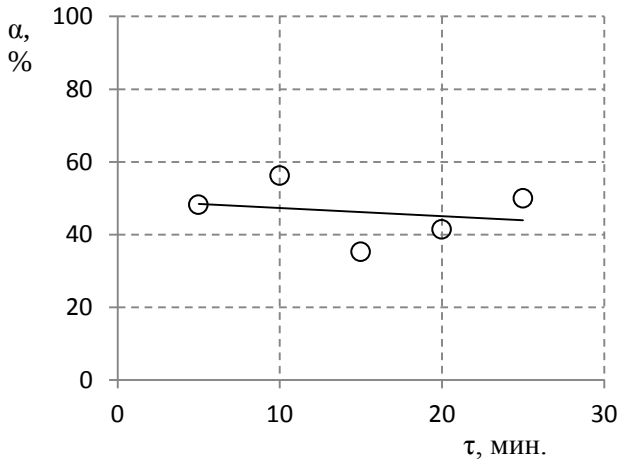
Исследования по сульфидизации руды проведены с привлечением метода планирования эксперимента.

Исследовали влияние на процесс сульфидизации трех факторов – температуры Т, времени τ процесса и расхода С реагента относительно стехиометрически необходимого.

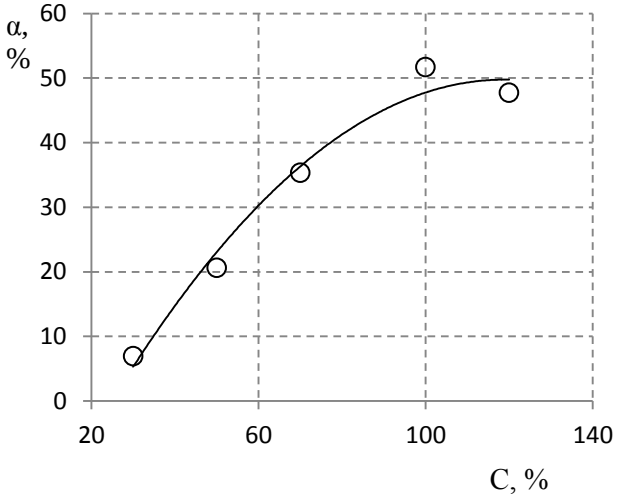
Полученные данным были обработаны и построены точечные графики частных зависимостей сульфидирования руды от исследуемых факторов. Они приведены на рисунке 1.



а)



б)



в)

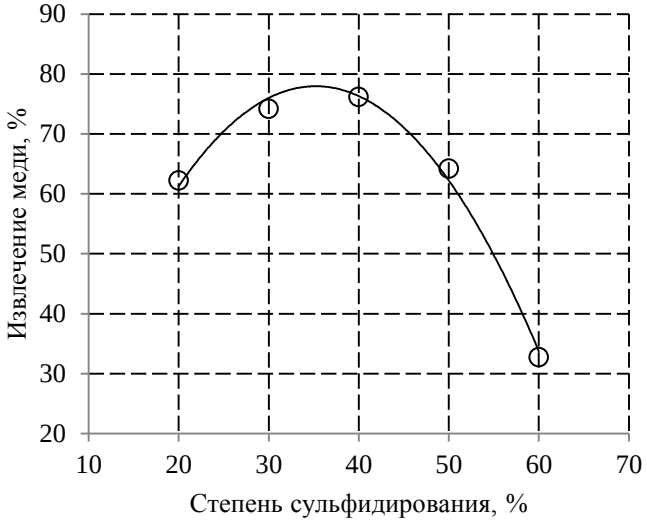
Рисунок 1 – Зависимости степени сульфидирования окисленной медной руды: а) от температуры; б) от продолжительности; в) от концентрации сульфидизатора

Анализ частных зависимостей показал, что в матричных экспериментах наибольшее влияние на степень сульфидирования меди оказывает расход реагента. Так, степень сульфидирования возрастает в среднем на 53 % при увеличении расхода реагента от 30 до 120 %. Причем увеличение степени сульфидирования происходит во всем исследуемом интервале.

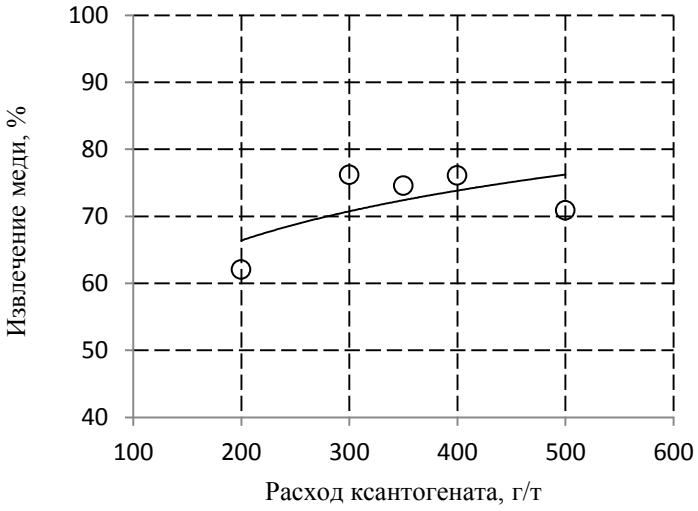
Аналогична зависимость степени сульфидирования от температуры процесса – в исследуемом интервале рост степени сульфидирования составляет в среднем 40 % при увеличении температуры с 20 по 90 ^{0}С.

Влияние продолжительности процесса оказалось незначимым.

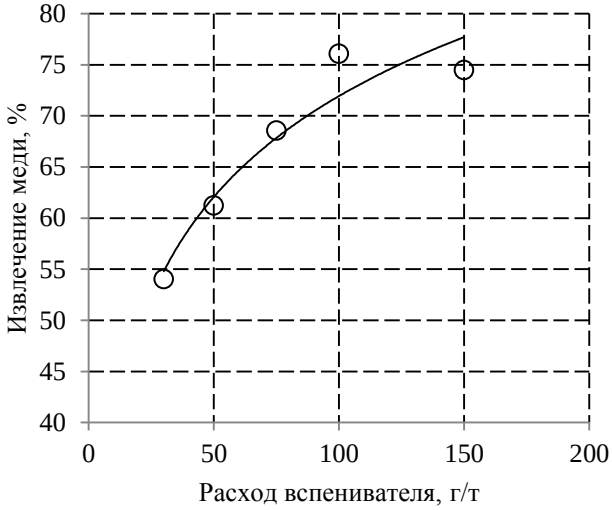
Далее просульфидированную пульпу направляли на флотацию. Исследовали влияние на извлечение меди во флотационный концентрат трех факторов – степени сульфидизации руды относительно окисленной меди, расходов собирателя (бутилового ксантогената калия) и вспенивателя (Т-90). Продукты флотации анализировали химическим методом на содержание общей меди. На основе данных химического анализа определяли извлечение меди в продукты флотации. Полученные данные легли в основу построения графиков зависимости извлечения меди от исследуемых факторов. Они приведены на рисунке 2.



а)



б)



в)

Рисунок 2 – Зависимости извлечения меди во флотационный концентрат: а) от степени сульфидирования; б) от расхода ксантогената; в) от расхода вспенивателя

Результаты проведенных флотационных исследований указывают на эффективность применения сульфидирующего реагента на основе механоактивированной серы в обогащении окисленных медных руд.

Объектом исследований для разработки технологии по реагенту Р-66 являлась медная руда месторождения Коныpат измельченная до 67,4 %-го содержания частиц класса -0,071 мм по открытой схеме флотации, представленной на рисунке 3.

В качестве флотационных реагентов использовали реагент Р-66, сульфид натрия, собиратель бутиловый ксантогенат калия и вспениватель оксаль Т-66.

Рисунок 3 – Технологическая схема флотации медной руды месторождения Коныpат

Результаты экспериментов в виде зависимости суммарного извлечения меди в концентрат и промпродукт от расхода Р-66 представлены на рисунке 4.

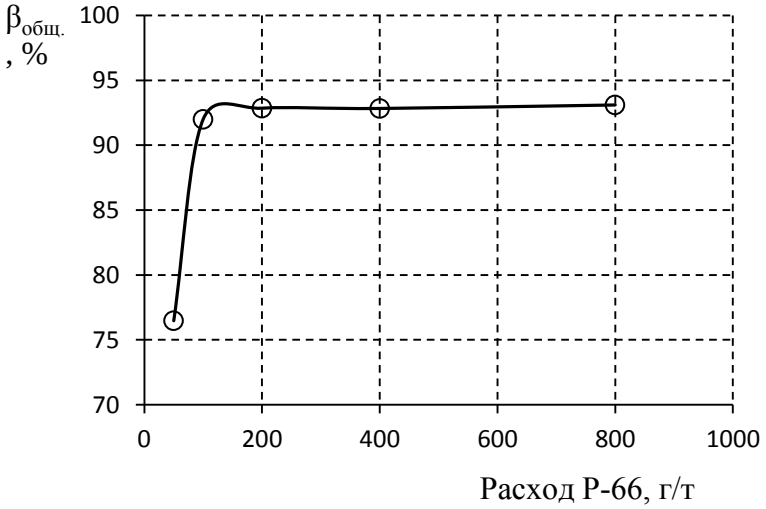


Рисунок 4 – Зависимость суммарного извлечения меди в концентрат и промпродукт от расхода Р-66

Анализ полученной зависимости показывает, что оптимальный расход реагента Р-66 составляет 100 г/т.

Для сравнения была проведена флотация с известью без использования реагента Р-66. Расходы реагентов: CaO – 3000 г/т, сульфид натрия – 50 г/т, ксантогенат – 75 г/т, вспениватель – 50 г/т. Продукты флотации анализировали химическим методом. Результаты флотации показали, что применение реагента Р-66 позволяет исключить расход извести и увеличить извлечение меди в концентрат, по сравнению с опытом с применением извести, в среднем на 5%.

Далее были проведены укрупнено-лабораторные испытания применения данного реагента при флотации медных руд в замкнутом цикле.

Результаты опытов в замкнутом цикле показали, что технология флотационного обогащения медных руд месторождения Коныpат с использованием реагента Р-66 позволяет получать концентрат после двух перечисток на уровне 5,7 %. Кроме того, в концентрат дополнительно извлекаются 90 % серебра и 75 % золота.

Опытно-промышленные испытания реагента Р-66 для флотации сульфидных медных руд как альтернатива замены извести, проведенные на Балхашской обогатительной фабрике, свидетельствуют о том, что реагент Р-66 позволяет полностью исключить применение извести в процессе обогащения и снизить расход сернистого натрия. При проведении испытания с данным реагентом на смешанной руде (окись – 15,53%) месторождения Коныpат содержащей 0,33 % меди был получен концентрат качеством 13,43% меди при извлечении 68%, что на 5% выше, чем без реагента Р-66.

Оптимизация границ и мощности проектируемых новых и действующих карьеров в условиях ограниченной сырьевой базы ГОКа

Квитка В.В.[1], Левин Е.Л.[2], Сердюков А.Л.[2]
([1]ЗАО НПК «Механобр-техника», г. Санкт-Петербург, Россия
[2]АО «Гипроруда», г. Санкт-Петербург, Россия)

В дополнение системы PitDelevel предлагается методика и компьютерная модель совместной оптимизации границ и производительности карьера, позволяющая обосновать при проектировании возможности расширения сырьевой базы ГОКа.

Ключевые слова: границы и мощность карьера, оптимизация, штрафная функция, автоматизированное проектирование, PitDelevel.

Ранними исследованиями [1, 2] и др. установлено, что корректное определение главных параметров карьера предопределяется необходимостью учета динамики развития горных работ в процессе отработки месторождения.

Вопросы синтеза оптимальной системы-карьер на стадии проектирования новых и реконструируемых рудников при ограниченной сырьевой базе и заданной рыночной потребности в продукции ГОКа рассматриваются в работах [3, 4]. Выбытие запасов, определенных в проектах для открытой разработки месторождения предопределяет необходимость уточнения главных параметров карьеров и их оптимизацию с учетом подземной доработки месторождения.

При выполнении проектных работ в АО «Гипроруда» определение границ и производительности карьеров обычно производится с помощью программных комплексов Whittle и PitDelevel [4, 5]. При этом выявлено, что результаты оптимизации границ методом Лерча-Гроссмана близки к результатам оценки границ по контурному коэффициенту вскрыши. Установлено, что при сложных условиях залегания и морфологии рудных залежей эти оценки не учитывают динамику формирования капитальных и эксплуатационных затрат обусловленных принимаемой траекторией развития рабочей зоны карьера во времени и пространстве.

Частично этот недостаток может быть компенсирован прямым перебором большого количества рассматриваемых вариантов границ и мощности карьера и опытом проектировщика. Очевидно, что параметры проектируемого карьера при этом могут сильно отличаться от оптимальных для рассматриваемых горно-геологических условий.

В качестве исходных данных для совместной оптимизации границ и производительности карьера используется блочная модель месторождения и нарезки этой модели оболочками карьера с шагом в один горизонт по оптимальной траектории развития горных работ (50 оболочек в рассматриваемом примере). Оптимальная траектория и нарезка оболочек формируются программным модулем комплекса PitDelevel. Задаются технико-экономические показатели открытой и подземной добычи и переработки руд, ограничения на производительность карьера и подземного рудника.

В рассматриваемом ниже примере оптимизации границ и производительности условного железорудного карьера приняты следующие основные параметры и показатели. Глубина рудной зоны для открытых и подземных горных работ (ОГР и ПР) 750м. Высота уступа 15м, поуступные (слоевые для ПР) запасы руды 300-3800 тыс.т. при содержании железа общего в добыче ОГР 32.0%. Выход концентрата 36% (добыча ОГР) и 34% (добыча ПР). Отпускная цена концентрата 64 долл./т.

Генеральный угол бортов карьера в конечном положении 45 градусов, угол рабочей зоны до 32 градусов (с учетом формирования временных породных целиков и фактического положения горных работ на начало моделирования ОГР).

Приняты следующие удельные затраты на добычу и переработку руды (долл./т руды). Добыча руды ОГР 4.8 (с учетом коммерческих, отгрузки и общекомбинатских расходов), удаление вскрыши 1.23-1.6 (в зависимости от глубины ОГР), переработка руды 4.02, добыча руды подземным способом 16.0.

Удельные капитальные затраты для ОГР приняты 4.0 доллара на отработку 1 тонны горной массы, а для ПР 60.0 долларов на добычу 1 тонны руды.

В качестве критерия оптимизации используется максимум денежного потока CF и (или) NPV. Предусмотрено включение в критерий оптимизации штрафной функции на снижение или прекращение добычи ОГР, приводящее к потере рынков сбыта или к необходимости подключения дополнительных мощностей по добыче. При работе ГОКа в составе горно-металлургического комплекса штрафная функция может отражать необходимость дополнительной поставки концентрата на металлургический завод.

Для учета взаимовлияния между оптимальными значениями производительности, предельных контуров и режима горных работ при их совместном определении применяется алгоритм нелинейной оптимизации Generalized Reduced Gradient (GRG2), реализованный в Excel либо разработанный алгоритм адаптивного случайного поиска при большом (более 200) числе переменных и ограничений.

В результате расчётов формируются граница перехода от карьера к подземному руднику, производительность, время начала подземной разработки в оптимальном календарном графике горных работ карьера, график капитальных и эксплуатационных затрат на карьере и руднике.

Далее в табл.1-2 и на рис.1-3 приведены результаты расчетов по оптимизации карьера.

Таблица 1 – Результаты оптимизации ОГР и ПР без усреднения коэффициента вскрыши и с усреднением

№ обол. ОГР или ПР	Глубина	Руда, млн.т.	Вскрыша, млн.м3	Время, лет	Кап. затраты, млн.долл.	CF, млн. долл.	Средний коэфф. вскрыши м3/т	Руда, млн.т./ год	Максим. вскрыша, млн.м3/ год	NPV, млн. долл.
14 ОГР	225	44	92	14	159/114	453/499	2.08	3.8	14.2/9.9	-
	335	27	45	8		195	1.64	3.8	5.4	-
Итого ОГР		72	137	22	159/114	**648/695**	1.90	3.8	14.2/9.9	194/ 199
15-50 ПР	750	108	0	30	225	-174	-	3.8	-	-62
Всего	750	179	137	52	384/339	475/521	-	3.8	-	132/ 137

Примечание: максимум CF достигнут в 14-й оболочке; через дробную черту приведены показатели с усреднением вскрыши.

В таблице 1 показатели оптимальной оболочки №14 для ОГР представлены данными для развития карьера при выходе рабочей зоны на контур конца отработки на дневной поверхности. При этом в верхней строке табл.1 зафиксированы глубина карьера 225м (выход на конечный контур), запасы 44 млн.т. и время их отработки 14 лет, капитальные затраты 159/114 млн.долл., денежный поток CF 453/499 млн.долл. при среднем коэффициенте вскрыши 2.08 м3/т. Во 2-й строке представлены показатели доработки карьера с отметки 225м до отметки 335м. В 3-ей строке зафиксированы сводные показатели по ОГР. Глубина карьера 335м, запасы 72 млн.т., время отработки

карьера 22 года, капитальные затраты 159/114 млн.долл., денежный поток ОГР CF 648/695 млн.долл., вскрыша 137 млн.м3, средний коэффициент вскрыши 1.9 м3/т.

В 4-й строке зафиксированы показатели доработки месторождения до отметки 750 м подземным способом. Для ПР запасы 108 млн.т., время доработки ПР 30 лет, капитальные затраты 225 млн.долл., денежный поток CF равен -174 млн.долл.

Динамика изменения показателей (табл.1) оптимальной отработки карьера в оболочке №14 (без усреднения коэффициента вскрыши) представлена ниже на рисунке 1.

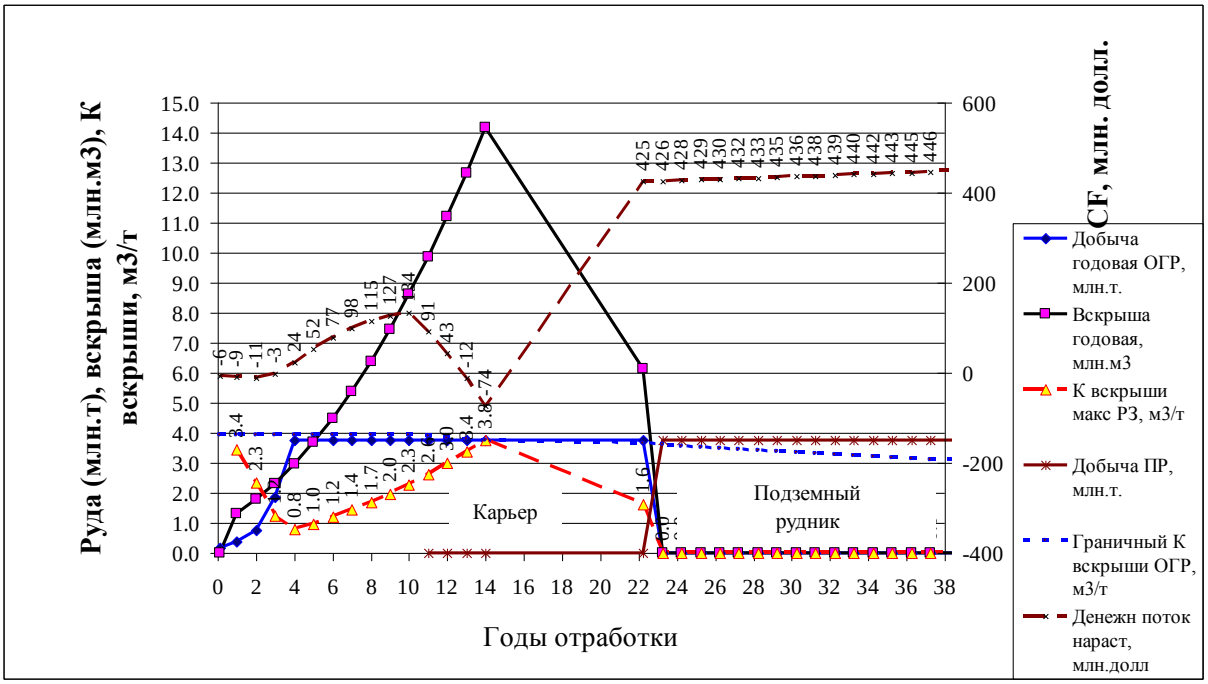


Рисунок 1 – Объемы вскрыши, добычи, денежный поток и коэффициент вскрыши при отработке карьера в оболочке №14 без усреднения коэффициента вскрыши

Максимальный текущий и контурный коэффициент вскрыши для оболочки №14 (рисунок 1) равен 3.77 м3/т (для оболочки №15 4.2 м3/т) при граничном по эффективности открытых горных работ коэффициенте вскрыши 3.8м3/т (пунктирная линия, меняется с глубиной).

При усреднении коэффициента вскрыши оптимальной определена оболочка №17. Динамика изменения показателей отработки карьера в оболочке №17 представлена ниже на рисунке 2.

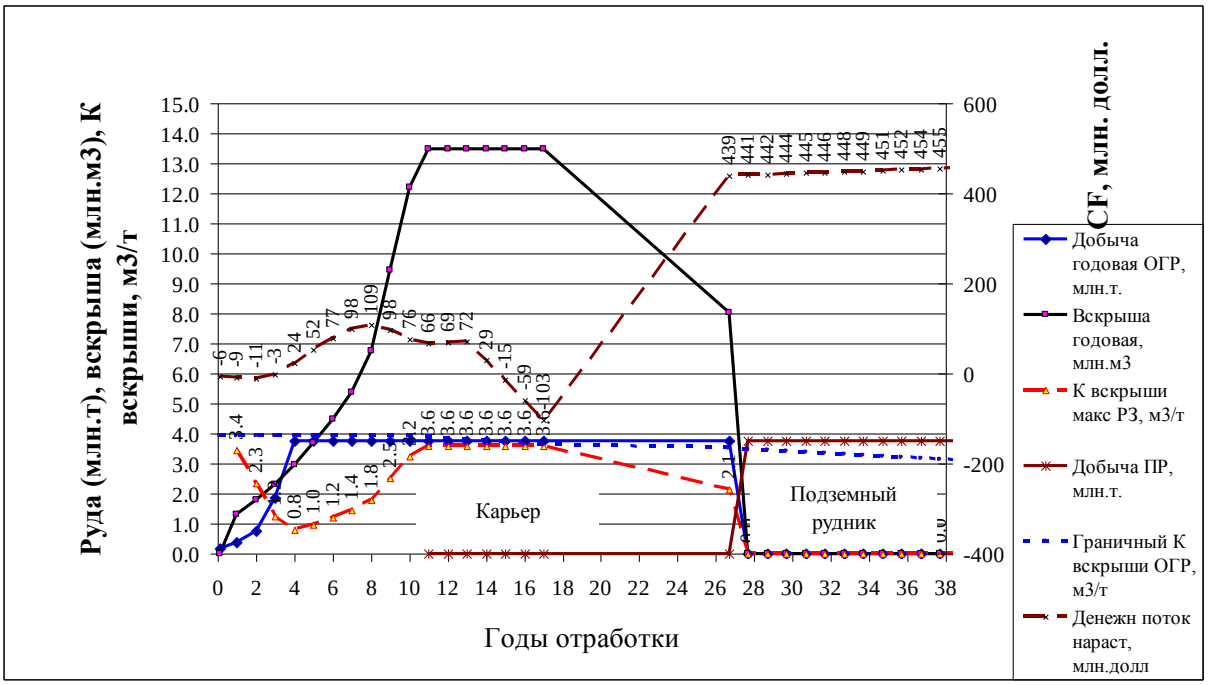


Рисунок 2 – Объемы вскрыши, добычи, денежный поток и коэффициент вскрыши при отработке карьера в оболочке №17 с усреднением коэффициента вскрыши

Максимальный текущий коэффициент вскрыши 3.6 м3/т (рисунок 2) не превышает граничный по эффективности открытых горных работ (пунктирная линия).

Динамика изменения показателей отработки месторождения (ОГР оболочка №21, с усреднением вскрыши) представлена ниже на рисунке 3.

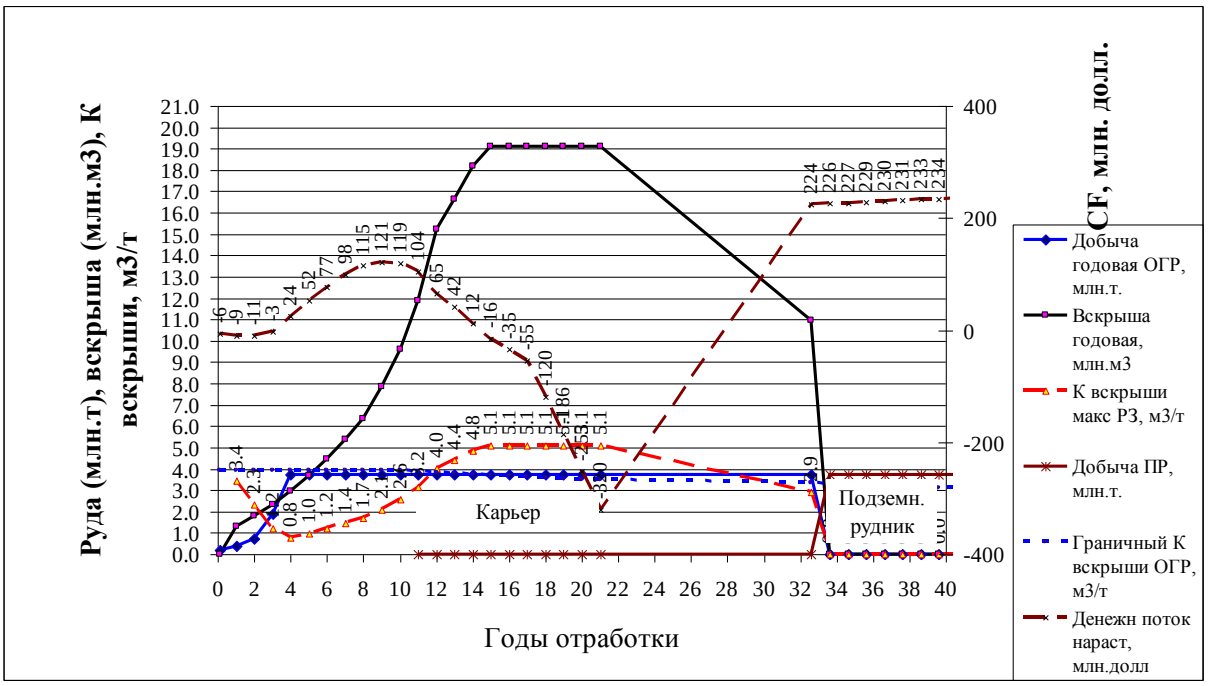


Рисунок 3 – Объемы вскрыши, добычи, денежный поток и коэффициент вскрыши при отработке оптимального карьера в оболочке №21 с усреднением коэффициента вскрыши при использовании штрафной функции

При оптимизации применена штрафная функция 10 долл./т для недостающей до уровня 3.8 млн.т. годовой добычи. Этот штраф соответствует дополнительным затратам на поставку концентрата на металлургический завод с альтернативного источника концентрата на расстояние порядка 1500 км.

При оптимизации с усреднением годовых объемов вскрыши и применением штрафной функции текущий коэффициент вскрыши превышает уровень граничного с 12-го по 26-й годы отработки 111 млн.т. руды в оболочке №21 (рис.3). Для сравнения – в оболочке №17 (рис.2) карьер отрабатывает за 27 лет 88 млн.т. руды с текущим коэффициентом вскрыши ниже граничного во всех периодах.

В таблице 2 приведены сводные показатели оптимальной отработки карьера в трех рассмотренных вариантах оптимизации ОГР и ПР.

Анализ рис.1-3 и табл.1-2 показывает, что оптимальный карьер без усреднения вскрыши отрабатывает в оболочке №14 72 млн.т. руды с максимальным текущим коэффициентом вскрыши 3.77м3/т равным контурному и граничному. Именно этот вариант оптимального карьера и будет определен по контурному коэффициенту вскрыши, т.к. в оболочках №15-17 максимальный текущий и контурный коэффициенты вскрыши выше граничного, если не выполнено усреднение вскрыши.

Оптимальной по денежному потоку CF при усреднении вскрыши является оболочка №17 (табл.2, CF=663 млн.долл.) с ростом вовлекаемых в отработку запасов с 72 до 88 млн.т и увеличением срока их отработки с 22 до 27 лет. Возможно вовлечение в отработку 111 млн.т. руды при жестком дефиците сырьевой базы ГОКа.

Таблица 2 – Сравнение вариантов оптимизации ОГР и ПР без усреднения и с усреднением коэффициента вскрыши и при использовании штрафной функции

№ оболочки ОГР или ПР	Глубина карьера, м	Руда, млн.т.	Вскрыша млн.м3	Время, лет	Кап. затраты, млн.долл.	CF, млн. долл.	NPV, млн. долл.	Средний коэфф. вскрыши м3/т	Максим. вскрыша, млн.м3/ год
14 ОГР	335	72	137	22	159/114	648/ 695	194/ 199	1.90	14.2/ 9.9
17 ОГР	400	88	215	27	214/152	598/ 663	150/ 153	2.43	19.3/ 13.5
21 ОГР (с штрафн. функцией)	490	111	358	33	298/212	355/ 448	79/ 78	3.24	27.3/ 19.1
Доработка ПР с 15-й, 18-й и 22-й оболочек	750	от 108 до 69	-	от 30 до 18	225	от -171 до -184	от -62 до -32	-	-

Примечание: штрафная функция при оптимизации применялась для оболочки №21; через дробную черту приведены показатели с усреднением вскрыши; производительность по добыче 3.8 млн.т./год.

Разработанная методология учитывает функциональную взаимосвязь между главными параметрами карьера и их взаимовлияние на выходные технико-экономические показатели, а получаемые при этом проектные решения обеспечивают максимальную эффективность отработки месторождений полезных ископаемых.

Выводы

Усреднение коэффициента вскрыши с целью снижения пиковой производительности по вскрыше приводит к значительному росту денежного потока CF за счет снижения требуемых капитальных затрат в карьер.

Установление предельных контуров карьера с использованием контурного коэффициента вскрыши существенно сужает сырьевую базу ГОКа.

В сложных горно-геологических условиях совместная оптимизация границ и производительности карьера по добыче и вскрыше с помощью программного комплекса PitDelevel обеспечивает значительное повышение эффективности отработки месторождений.

На основании вышеизложенного представляется также целесообразной доработка Методических рекомендаций по технико-экономическому обоснованию кондиций для подсчета запасов месторождений твердых полезных ископаемых в части горнотехнического и экономического обоснования кондиций.

Источники

1 Арсентьев А.И. Определение производительности и границ карьера. М., «Недра», 1970, 320 стр.
2 Адигамов Я.М., Квитка В.В., Грицай А.Л. Установление границ открытого способа разработки с учетом эффективности капитальных вложений / Горное дело, Сб.тр. ВНИИЦВЕТМЕТ №11. Усть-Каменогорск, 1967.-С. 63-73.
3 Квитка В.В. Общие принципы синтеза карьеров / Компьютерные технологии при ведении открытых горных работ: Сб.тр. Всероссийской научной конференции с международным участием, 23 – 26 сентября 2008г. – г.Апатиты; СПб.: Реноме, 2009. с. 41- 47.
4 Левин Е.Л. Оптимизация границ, направления развития и календарного графика горных работ при проектировании карьеров в системе PitDelevel / Компьютерные технологии при ведении открытых горных работ: Сб.тр. Всероссийской научной конференции с международным участием, 23 – 26 сентября 2008г. – г.Апатиты; СПб.: Реноме, 2009. с. 99 – 103.
5 Левин Е.Л., Сердюков А.Л., Запорожец В.Ю., Абросимова Г.Г., Кудряшов В.С. Информационно-расчетный комплекс компьютерных средств динамического оптимального проектирования и планирования горнотранспортных работ в карьере. / Проблемы недропользования: №2, 2016. Сетевое периодическое научное издание, Екатеринбург, Сайт издания: trud.igduran.ru ,: с.98-104.

Сотрудничество Института горного дела УрО РАН с горно-металлургическим сектором Республики Казахстан

Корнилков С.В., Яковлев В.Л., Панжин А.А., Глебов А.В., Сашурин А.Д., Усанов С.В., Мельник В.В.

(Институт горного дела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия)

Приводится характеристика творческих и научно-технических взаимосвязей Института горного дела УрО РАН с горнодобывающими предприятиями, научными и образовательными институтами Казахстана. Показана история становления филиала Института в республике Казахстан, основные направления его деятельности, характеристика выполняемых научно-исследовательских работ в сфере недропользования.

Ключевые слова: горнодобывающие предприятия, международное сотрудничество, недропользование, геомеханика, современная геодинамика.

Институт горного дела УрО РАН, Россия, г.Екатеринбург (ИГД УрО РАН), имеет традиционные творческие и научно-технические взаимосвязи как с горнодобывающими предприятиями, так и научными и образовательными институтами Казахстана, которые в современной обстановке приобрели характер международного сотрудничества.

Научные и практические связи ИГД УрО РАН с горнопромышленным комплексом Казахстана сложились еще в 1960-х годах, когда Институт вел ряд НИОКР по разработке крупных месторождений черных металлов: Соколовско-Сарбайское, Качарское, Кемпирсайская и Донская группы хромитовых месторождений. Исследования решали проблемы геомеханики, устойчивости бортов, совершенствования буровзрывных работ, проектирования и внедрения циклично-поточных технологий. Были разработаны Правила охраны зданий и сооружений от вредного влияния подземных горных работ для Урала и Казахстана, которые действуют в Казахстане и поныне. В 1980-х годах в городе Рудный Кустанайской области действовал филиала Института.

Глубочайший политико-экономический кризис 1990-х годов в России и Казахстане повлек заморозку деловых связей Института, закрытие Рудненского филиала, прекращение научных исследований Института в Казахстане. В 2000-х годах началось плавное восстановление связей ИГД УрО РАН с горнодобывающими предприятиями Республики Казахстан, а 28 июня 2012 года на заседании Ученого Совета ИГД УрО РАН принято решение о создании Филиала Института горного дела в Республике Казахстан, который был открыт 21.09.2012 в городе Астана.

В настоящее время филиал аккредитован как субъект научной и научной технической деятельности Республики Казахстан, им получена генеральная лицензия на право ведения работ, связанных с проектированием объектов недропользования на территории Казахстана. Основными партнерами Института являются Институт горного Дела им. Д. А. Кунаева, входящий в структуру РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» и ТОО «Научно-исследовательский инжиниринговый центр ERG» (ТОО «НИИЦ ERG»), представляющий научные интересы Евразийской группы (ERG), объединяющей крупнейшие промышленные компании Казахстана.

По проблемам геомеханики и геотехнологии Институтом Горного дела УрО РАН проводятся исследования на следующих предприятиях Республики Казахстан:

- АО «ССГПО», Соколовское, Сарбайское, Качарское РУ;
- АО «ТНК «Казхром», Донской ГОК;
- АО «Шубарколь Комир»;

– АО «Костанайские минералы», Джетыгаринский ГОК.

Институтом горного дела УрО РАН разработаны и широко внедряются инновационные технологии диагностики геомеханического состояния массива горных пород в районе недропользования и циклично-поточной технологии.

Основными направлениями совместных работ являются:

– Обеспечение промышленной безопасности подземной разработки месторождений в условиях обводненной толщи;

– Исследование геодинамической активности Северного Казахстана и детальное сейсмическое районирование горнодобывающих предприятий;

– Изучение физико-механических свойств пород и исследование их деформационных характеристик на горнодобывающих предприятиях Казахстана.

Комплексные исследования геомеханических условий Джетыгаринского месторождения, выполненные с использованием геофизических, геодезических и теоретических методов в полевых и камеральных условиях, позволили установить, что:

1. Исходное напряженно-деформированное состояние района залегания месторождения имеет умеренные параметры с неравномерным и неоднородным распределением как в области влияния карьера, так и в окружающих массивах пород. Мозаичность исходного напряженно-деформированного состояния создает соответствующую неоднородность вторичного напряженно-деформированного состояния, в котором в бортах карьера имеют зоны концентрации горизонтальных напряжений и деформаций, зоны депрессии, а также зоны с преобладанием поднятий и оседаний (рисунок 1). В структурном строении массива горных пород также имеет место неоднородность. Также в бортах карьера присутствуют зоны с повышенной трещиноватостью пород, в подавляющем большинстве согласующиеся с тектоническими нарушениями.

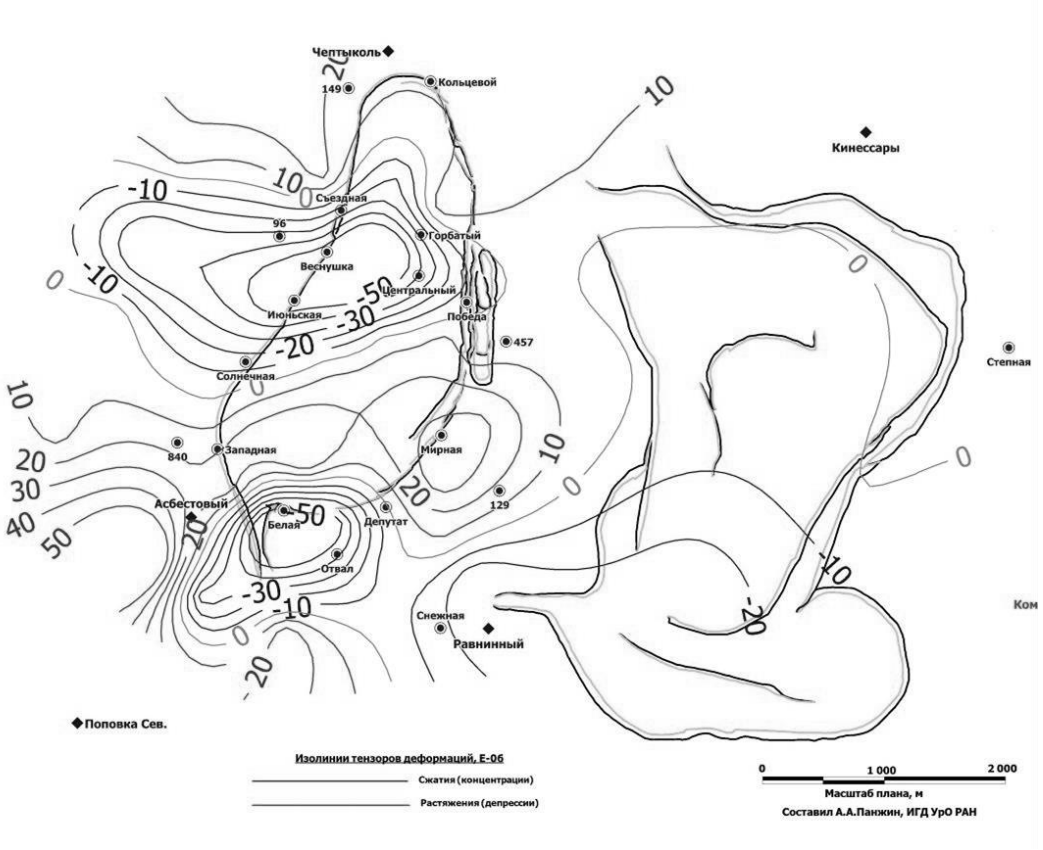


Рисунок 1 – Изолинии первого инварианта горизонтальных деформаций $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ прибортового массива Джетыгаринского месторождения

2. Комплексное рассмотрение структурных особенностей массива горных пород и закономерностей распределения параметров вторичного напряженно-деформированного состояния позволило дифференцировать борта карьера по устойчивости и обосновать представительные расчетные сечения для оценки коэффициента запаса устойчивости. Проведены теоретические расчеты устойчивости проектных параметров бортов карьера различными методиками: по классической методике ВНИМИ и по рейтингу массива по классификации Д.Лобшира. Разработаны рекомендации по расчету коэффициента запаса устойчивости бортов карьера.

В ходе выполнения аналогичной работы с целью анализа проектных решений строительства дробильно-конвейерного комплекса Качарского карьера, изучения альтернативных вариантов его расположения, обоснования и разработки оптимального варианта ликвидации аварийного положения и продолжения по завершению его строительства выполнен комплекс исследований инженерно-геологической ситуации, который позволил определить наиболее безопасный вариант (с точки зрения геомеханики) перенос дробильно-перегрузочного комплекса. Установлено, что наиболее благополучным и безопасным местом выглядит площадка гор. -120 м на южном борту карьера (рисунок 3). Разработан технологический регламент по обеспечению устойчивых параметров уступов и бортов Качарского карьера на конечном контуре, рекомендована методика контроля устойчивости откосных сооружений современными инструментальными методами.

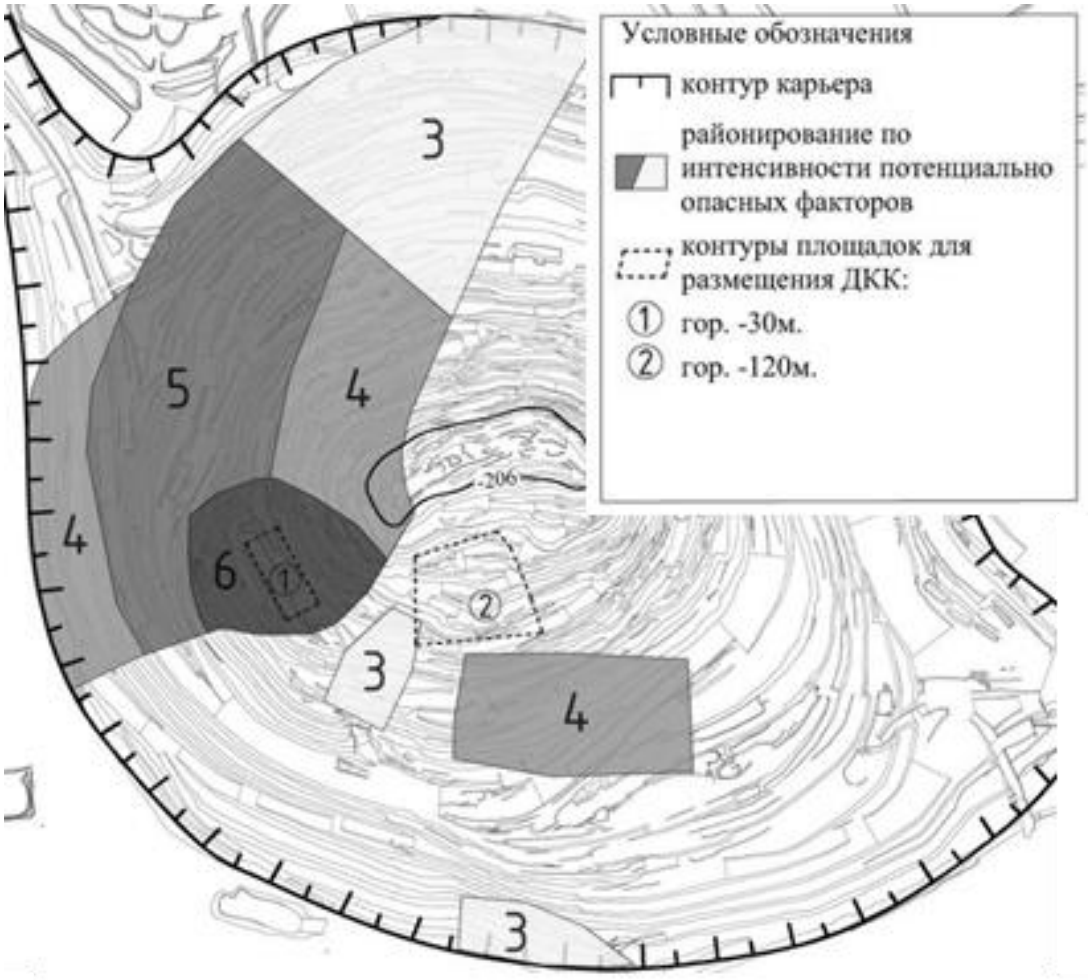


Рисунок 3 – Модель распределения по карьерному пространству степени опасности развития внезапных деформационных процессов

При определении основных закономерностей развития напряженно-деформированного состояния приконтурного массива и тюбинговой крепи ствола «Вентиляционный» (5 КС) Донского ГОКа в процессе завершения строительства и последующей армировки:

1. Современными геомеханическими методами (щелевая разгрузка и замеры смещений контура крепи по реперным линиям) с интервалами 25 – 30 м на глубинах 920 – 1200 м проведены натурные исследования напряженно - деформированного состояния тюбинговой крепи в процессе завершения строительства ствола «Вентиляционный».

2. Проведены обобщение и анализ результатов натурных исследований напряженно-деформированного состояния крепи, приконтурного массива и выработок сопряжений ствола «Вентиляционный». На основании анализа данных натурных исследований выявлены ключевые факторы и расчетные параметры, определяющие напряженно-деформированное состояние крепи ствола и его сопряжений с выработками околоствольных дворов для условий тектонически напряженных низкопрочных массивов скальных горных пород глубоких горизонтов шахты «ДНК» (рисунок 2).

3. Установлены закономерности влияния выявленных горно-геологических и горнотехнических условий на устойчивость приконтурного массива и на прочностные параметры тюбинговой крепи и элементы армировки ствола «Вентиляционный». Выполнен прогнозный анализ динамики развития выявленных зон повышенных напряжений на наиболее ответственных участках крепи и приконтурного массива ствола «Вентиляционный», позволяющий обеспечить его безремонтную работу на весь срок эксплуатации.

Для РГП «Актюбинский региональный государственный университет им. К. Жубанов» (Республика Казахстан), в рамках гранта №AP05130117 выполнена ПНИ «Научно-техническое обоснование применения на рудных карьерах Казахстана инновационной технологии с использованием крутонаклонного конвейерного транспорта». В проекте обоснована важность и необходимость применения крутонаклонного конвейерного транспорта для глубоких рудных карьеров Казахстана. Доказано, что применение крутонаклонного конвейерного подъёмника позволит уменьшить объём горно- строительных работ на 30-50%, что в свою очередь сократит срок ввода карьера в эксплуатацию, сократит длину транспортировки руды и тем самым можно увеличить производительность труда.

В образовательной сфере ИГД УрО РАН сотрудничает с «Карагандинским государственным техническим университетом» по подготовке высококвалифицированных кадров по специальностям «Горное дело» и «Маркшейдерское дело», специалисты Института выступают в качестве зарубежных научных руководителей соискателей ученых степеней Казахстанских ученых.

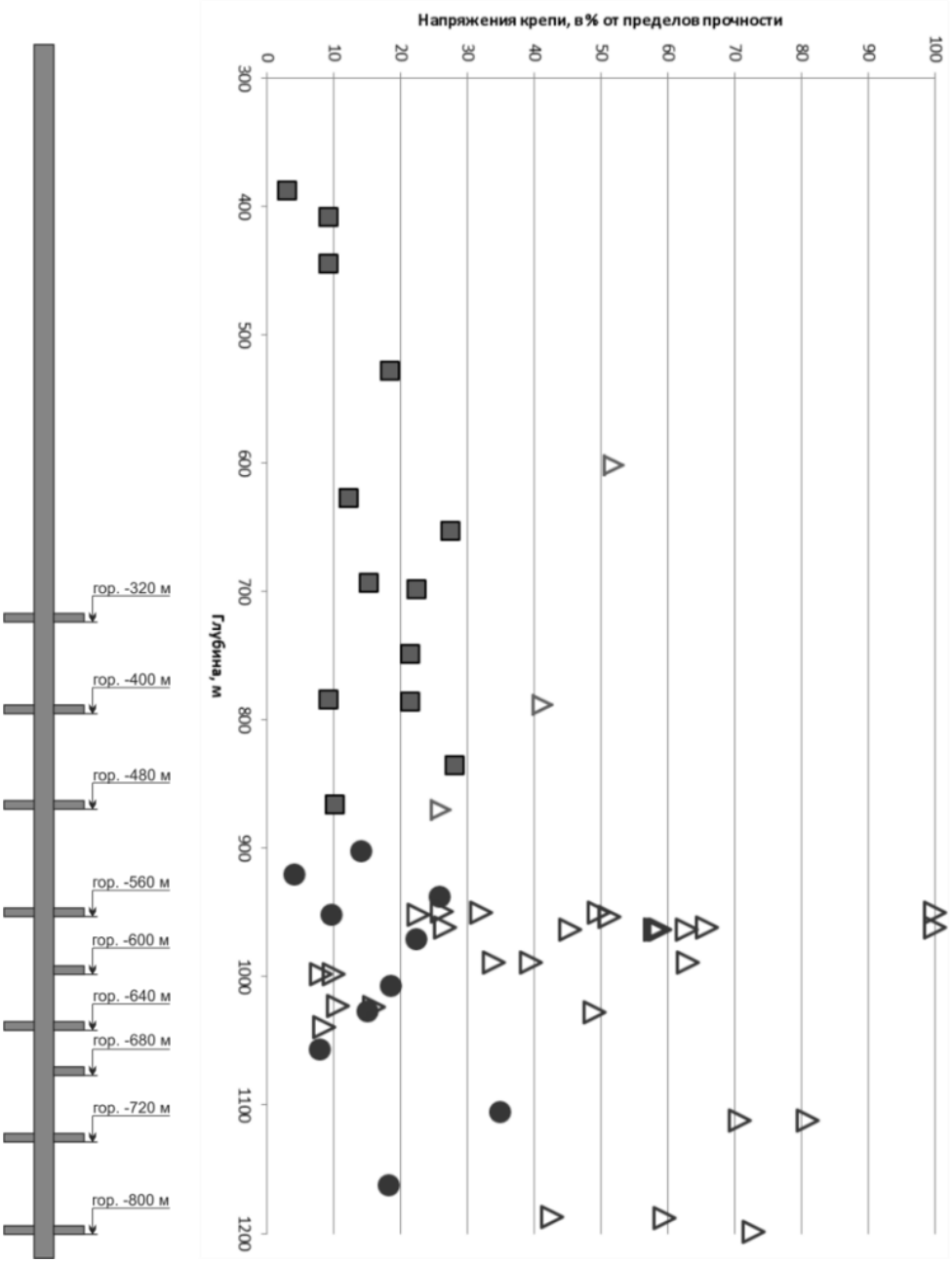


Рисунок 2 – Изменение с глубиной максимальных горизонтальных напряжений крепи, измеренных на внутреннем контуре бетонной и тюбинговой крепи ствола «Вентиляционный» (в процентах от соответствующих пределов прочности)

С другой стороны, необходимо отметить негативное влияние действующих в Казахстане ограничивающих законодательных норм, которые распространяемы на оказание научно-технических услуг, особенно в сфере недропользования.

Государственное и корпоративное управление процессами недропользования в интересах общества

Лисенков А.А.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ИГД им. Д.А. Кунаева», г. Алматы, Казахстан)

Предлагается к обсуждению проблема достижения баланса интересов в системе «государство-бизнес-общество». Отмечено усиление социальной направленности нового законодательства о недрах и недропользовании в Казахстане и успехи в развитии Инициативы прозрачности деятельности добывающих отраслей в стране. Вместе с тем существует много барьеров, препятствующих решению рассматриваемой проблемы. Для их преодоления необходимы скоординированные действия всех заинтересованных сторон.

Ключевые слова: недропользование, процессы, управление, заинтересованные стороны, баланс интересов.

Сфера недропользования является важнейшим сектором экономики Казахстана. Усилиями нескольких поколений людей в стране создана мощная минерально-сырьевая база, работают крупные нефтегазовый и горно-металлургический комплексы, в большом количестве добываются нефть, природный газ, уголь, уран, руды черных, цветных, благородных и редких металлов.

В течение всего постсоветского периода проводилась целенаправленная работа по созданию и развитию системы управления процессами недропользования в новых, рыночных условиях. Совершенствовалась законодательная и нормативная база этих процессов, созданы органы управления, осуществляющие государственное регулирование, мониторинг, экспертизу и контроль деятельности горнодобывающих компаний.

В соответствии с действующим законодательством страны ее недра вместе с содержащимися в них полезными ископаемыми находятся в государственной собственности, а добытое минеральное сырье – в собственности (частной или государственной) недропользователей.

Одно из ключевых положений Конституции Республики Казахстан [1] гласит, что «собственность обязывает и пользование ею должно одновременно служить общественному благу». Поэтому центральной задачей всех уровней и органов управления в сфере недропользования должна стать задача поддержания баланса интересов государства, бизнеса и всего общества.

Именно такой подход к управлению сферой недропользования полностью отвечает требованиям обеспечения национальной безопасности страны, которая определена в соответствующем Законе [2] как «состояние защищенности национальных интересов Республики Казахстан от реальных и потенциальных угроз, обеспечивающее динамическое развитие человека и гражданина, общества и государства».

Основные компоненты сложившейся к настоящему времени системы государственного управления сферой недропользования представлены в Кодексе о недрах и недропользовании Республики Казахстан [3] (далее - Кодекс), который был введен в действие с 27 июня 2018 года взамен прежнего Закона о недрах и недропользовании [4] (далее - Закон). В эту систему входят: Правительство Республики Казахстан, Компетентный орган, Уполномоченный орган в области твердых полезных ископаемых, Уполномоченный орган в области углеводородов, Уполномоченный орган в области добычи урана, Уполномоченный орган по изучению недр, Местные исполнительные органы области, города республиканского значения, столицы.

Детализированное представление этой системы показано на рисунке 1. Как видим, это весьма сложная, разветвленная, иерархически организованная структура, отражающая все многообразие функций и задач, которые призваны решать органы государственного управления и входящие в них подразделения.

Важное место в этой структуре занимает Национальный Совет Заинтересованных Сторон (НСЗС), который координирует деятельность по развитию Инициативы прозрачности деятельности добывающих отраслей (ИПДО) в Казахстане. В состав НСЗС входят депутаты Мажилиса, представители Министерства индустрии и инфраструктурного развития, Министерства энергетики, Министерства финансов, компаний нефтегазового и горнодобывающих секторов, а также гражданского общества (по три основных члена и по 3 замещающих). Возглавляет НСЗС Министр индустрии и инфраструктурного развития, а его рабочим органом является Секретариат.

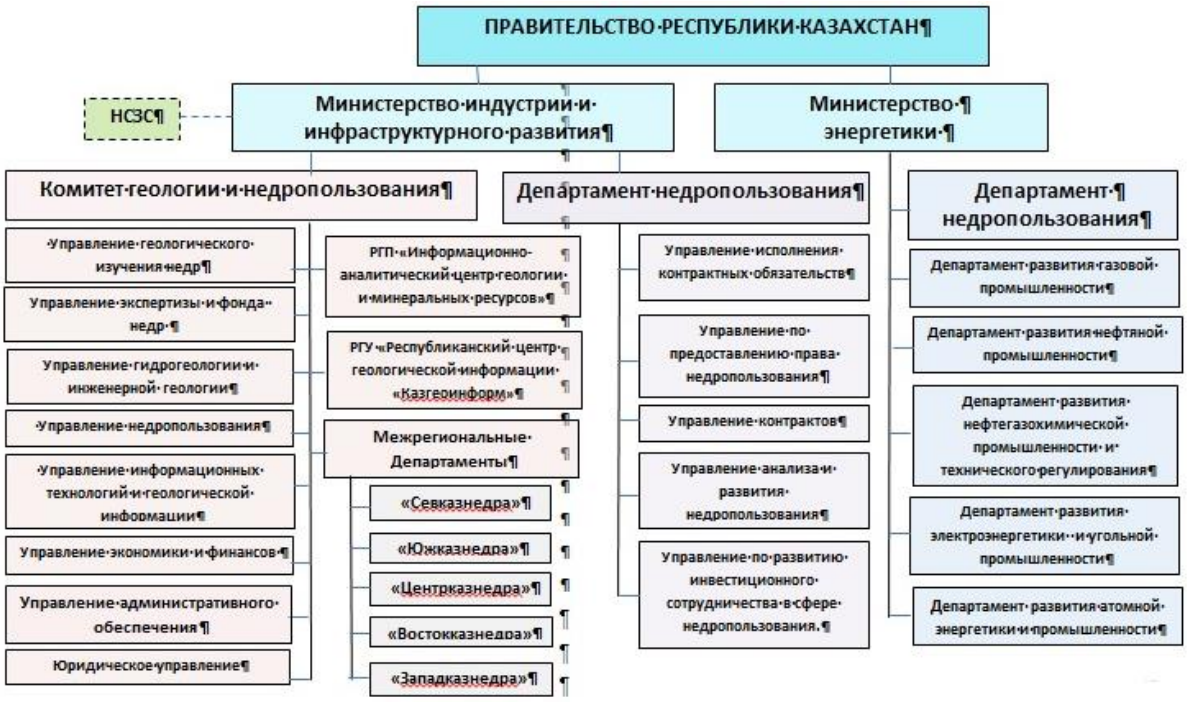


Рисунок 1 – Современная структура органов государственного управления сферой недропользования

Требования в отношении соблюдения недропользователями основ ИПДО нашли свое отражение в п.3 статьи 76 Кодекса. В соответствии этими требованиями «недропользователи, осуществляющие операции по разведке и добыче полезных ископаемых, за исключением старательства и операций по добыче общераспространенных полезных ископаемых, обязаны представлять компетентному органу отчетность, предусмотренную стандартом ИДПО, подтвержденную лицом, являющимся аудитором в соответствии с Законом Республики Казахстан "Об аудиторской деятельности».

Следует отметить поддержку со стороны граждан Казахстана процесса становления и развития в стране ИПДО, так как добывающий сектор экономики становится для них действительно прозрачнее и понятней, чем прежде.

Успешное развитие ИПДО в Казахстане отмечено в 12-ом Национальном отчете [5]. Вместе с тем отчетность по ИПДО[6], в принятом ее формате, содержит информацию преимущественно финансового характера и не раскрывает полностью ключевые аспекты деятельности недропользователей.

Обращает на себя внимание и отсутствие принципа прозрачности деятельности недропользователей в общем списке принципов, обозначенных в Кодексе. Поэтому

предстоит еще многое сделать для дальнейшего повышения прозрачности деятельности недропользователей в Казахстане.

В целом есть все основания считать, что введение в действие Кодекса о недрах и недропользовании приведет к значительным изменениям в этой сфере. По замыслу разработчиков этого документа его применение будет способствовать повышению привлекательности и доступности этой сферы для инвесторов, упрощению процедур предоставления прав на недропользование, обеспечению доступа к геологической информации, предоставлению гарантий стабильности условий недропользования, усилению механизма ликвидации последствий недропользования и др. Но нельзя отрицать и того факта, что Закон [4] тоже сыграл большую роль в развитии сферы недропользования в Казахстане. Поэтому было интересно выполнить сравнение ключевых положений этих документов

Результаты этого сравнения, представленные в [7], могут быть полезными как для отечественных, так и зарубежных ученых и специалистов, которые работают над проблемными вопросами дальнейшего совершенствования действующего законодательства о недрах и недропользовании. Они свидетельствуют об усилении социальной направленности нового законодательства, что полностью соответствует конституционному статусу Казахстана, как социальному государству.

Поставленная в Кодексе цель - «обеспечение устойчивого развития минерально-сырьевой базы Республики Казахстан для экономического роста государства и благосостояния общества» и соответствующая ей задача - «*соблюдение интересов государства, граждан Республики Казахстан и прав недропользователей*» вполне согласуются с макро-идеей о достижении состояния баланса интересов государства, бизнеса и общества. К сожалению, практическая реализация этой идеи наталкивается на недостаточно глубокую научную проработку данной проблемы, несмотря на пристальное к ней внимание со стороны ученых и специалистов, работающих в данной области.

Очевидно, что ущемление интересов любого участника процессов недропользования неизбежно приводит к падению эффективности работы горнодобывающих предприятий и отраслей, негативно влияет на экономику и социальный климат в стране. В условиях неразвитой демократии именно общество оказывается в положении наиболее уязвимой стороны, так как другие заинтересованные участники обладают несоизмеримо большими возможностями для отстаивания и защиты своих интересов.

От перекосов в управлении на уровне отдельно взятых предприятий (частных или государственных) в наибольшей степени страдает работающий персонал и члены их семей. Если же говорить о несбалансированном управлении всей сферой недропользования страны, то масштаб негативных последствий такого управления резко возрастает, а в крайних ситуациях может возникнуть реальная угроза для национальной экономики и страны в целом.

Быстрое исчерпание запасов полезных ископаемых, обеднение минерально-сырьевой базы действующих предприятий, падение объемов производства и удорожание выпускаемой продукции приводят к снижению качества жизни населения, забастовкам, безработице. Чтобы не допускать этих нежелательных явлений, все заинтересованные стороны должны работать в режиме сбалансированного управления процессами недропользования.

На рисунке 2 показано желаемое (сбалансированное) состояние системы «государство-бизнес-общество». Каждый ее участник в процессе своей деятельности обязан руководствоваться не только собственными интересами, но и учитывать интересы других сторон, стремиться к достижению консенсуса, не допускать возникновения в системе конфликта интересов. В идеале, то есть при правильном, сбалансированном управлении системой недропользования такие ситуации вообще не должны возникать.

Однако в сложившихся условиях ни одна из заинтересованных сторон не может разработать и реализовать механизм сбалансированного управления процессами недропользования. Объясняется это не только отсутствием необходимых знаний и возможностей, но и взаимным недоверием участников совместной деятельности, которые подозревают других в ущемлении своих интересов. Это недоверие подталкивает их к получению собственных выгод за счет других участников, что не оправдано с точки зрения эффективности работы всей системы.

Успехи и просчеты в управлении сферой недропользования наглядно проявляются в показателях деятельности горнодобывающих комплексов и прежде всего – в объемах производства основных видов выпускаемой продукции.

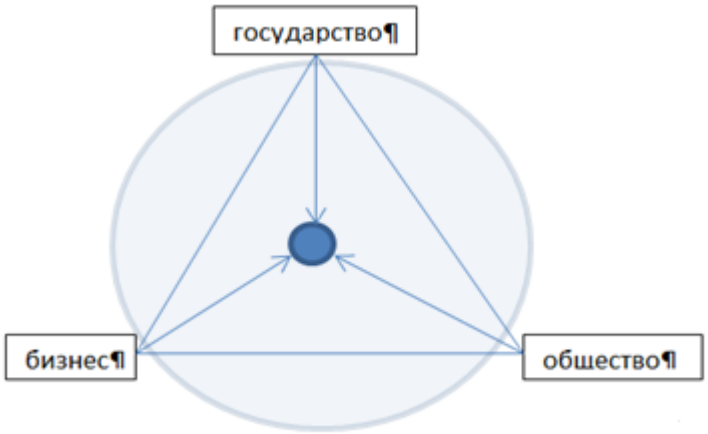


Рисунок 2 – Желаемое (сбалансированное) состояние системы «государство-бизнес-общество»

Как показал анализ данных Комитета по статистике Министерства нацио-нальной экономики Республики Казахстан за 2012-2017 гг., в горнодобывающей промышленности, наряду с положительными тенденциями, наблюдалась отрицательная динамика объемов выпуска многих видов продукции. Этот вывод подтверждается данными об индексах физических объемов производства показанными на рис.3. В течение рассматриваемого периода они снизились по 7 из 16 контролируемых Комитетом по статистике видов продукции, причем по двум из них (железорудные окатыши и марганцевые руды) произошел 2-х кратный спад объемов производства.

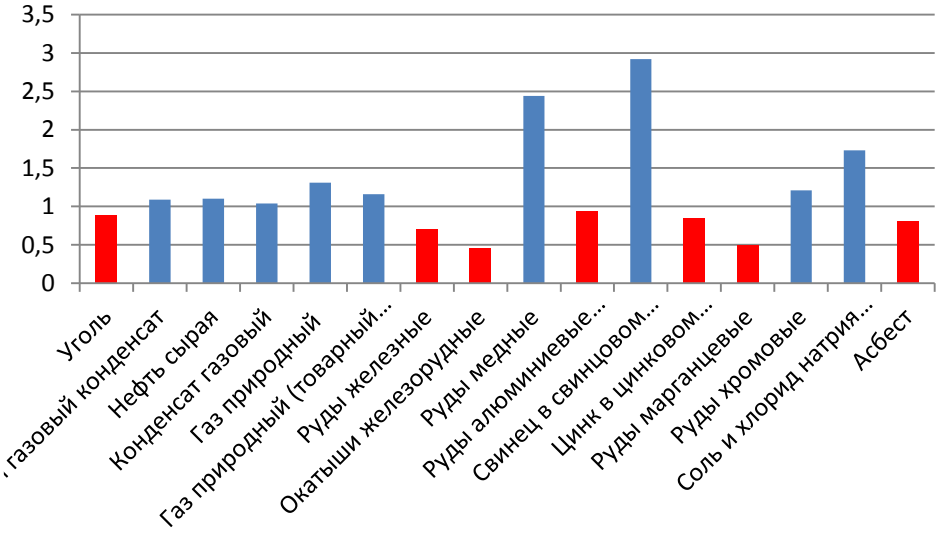


Рисунок 3 – Индексы физических объемов производства важнейших видов продукции горнодобывающих отраслей Казахстана

Уже одно это является признаком разбалансированности производственной системы и доказательством необходимости принятия мер, направленных на ее ввод в нормальный режим функционирования. Падение объемов производства даже отдельных видов товарной продукции сопровождается ее удорожанием, снижением получаемых доходов, уменьшением налоговых поступлений в бюджеты, сокращением персонала предприятий, обострением социальной обстановки в регионах из размещения.

Причинами падения объемов производства могут быть выбытие производственных мощностей, исчерпание или обеднение сырьевой базы, снижение рыночного спроса и др. Поэтому по каждому виду продукции, а также по каждому действующему предприятию горнодобывающей промышленности должны заблаговременно выявляться нежелательные тенденции спада объемов выпуска товарной продукции, анализироваться и устраняться их причины.

Так как производство нефтегазового и горно-металлургического комплексов базируется на запасах месторождений полезных ископаемых, их состояние и движение, должны находиться под пристальным вниманием не только государственных и корпоративных органов управления, но и всего общества. Тем более, что обозначенные в Программах [8] и [9] темпы прироста запасов основных видов полезных ископаемых существенно отстают от темпов их погашения в результате разработки месторождений (рис. 4).

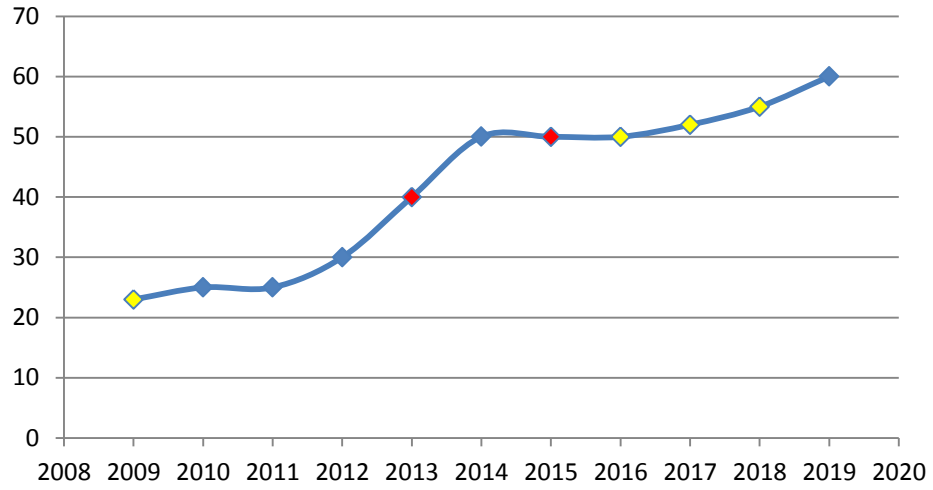


Рисунок 4 – Динамика коэффициента восполнения запасов основных видов полезных ископаемых (золото, медь, полиметаллы), %% [8, 9]

Несмотря на это, общество не располагает достоверными сведениями о текущем и прогнозируемом состоянии запасов важнейших видов полезных ископаемых. Тем самым нарушаются основополагающие принципы прозрачности и доступности в информации, представляющей жизненно важный интерес для всех граждан страны.

Для устранения отмеченных недостатков необходимы скоординированные действия всех заинтересованных сторон, направленные на устранение корневых причин попадания систем недропользования в разбалансированные состояния.

Большое влияние на сферу государственного и корпоративного управления процессами недропользования может оказать реализация Государственной программы «Цифровой Казахстан» [10], а также отраслевых программ цифровой трансформации этой сферы.

Источники

1 Конституция Республики Казахстан http://www.akorda.kz/ru/official_documents/constitution
2 Закон Республики Казахстан О национальной безопасности Республики Казахстан от 6 января 2012 г. N 527-IV ЗРК (с изменениями и дополнениями по состоянию на 28.12.2016 г.)
3 Кодекс Республики Казахстан от 27 декабря 2017 года № 125-VI ЗРК О недрах и недропользовании.
4 Закон Республики Казахстан № 291-IV ЗРК. - Астана, Акорда, 24 июня 2010 года О недрах и недропользовании (с изменениями и дополнениями по состоянию на 11.07.2017 г.)
5 12-й Национальный отчет «О реализации Инициативы прозрачности деятельности добывающих отраслей в Республике Казахстан за 2016 год.- ТОО «UHY SAPA Consulting».2016.-248 с.
6 Методическое руководство о порядке составления и представления отчета по Инициативе прозрачности деятельности добывающих отраслей в Интегрированной информационной системе «Единая государственная система управления недропользованием Республики Казахстан» (ИИС ЕГСУ НП РК).- Астана, МИР РК, 2018. -13 с.
7 Лисенков А.А. Об изменениях в законодательстве Республики Казахстан «О недрах и недропользовании»// Инновации – ключевой фактор развития ГМК. Материалы круглого стола. – Алматы: РГП «НЦТП», 2018. –С.19-28
8 Программа по развитию минерально-сырьевого комплекса в Республике Казахстан на 2010 - 2014 годы
9 Программа геологоразведочных работ в Республике Казахстан на 2015 – 2019 годы
10 Государственная программа «Цифровой Казахстан». Утверждена Постановлением Правительства Республики Казахстан № 827 от 12.12.2017.

Проблема нормирования запасов полезных ископаемых по степени подготовленности к разработке: состояние и пути решения

Лисенков А.А.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ИГД им. Д.А. Кунаева», г. Алматы, Казахстан)

Доклад содержит результаты анализа современного состояния и путей решения проблемы нормирования запасов полезных ископаемых по степени подготовленности к разработке. Дана оценка новых нормативных документов и результатов исследований в этой области знаний. Отмечена необходимость выполнения более глубоких и скоординированных исследований рассматриваемой проблемы с учетом большого многообразия факторов, влияющих на ее решение. Предложен перечень базовых принципов и научных положений, на основе которых должны развиваться теория и практика нормирования и управления запасами полезных ископаемых.

Ключевые слова: запасы, полезные ископаемые, степень подготовленности к добыче, правила, нормы, нормирование, нормативы, влияющие факторы, методики, расчеты.

Проблема повышения научной обоснованности нормативов запасов полезных ископаемых по степени их подготовленности к разработке является одной из важных проблем управления горным производством. Нехватка вскрытых, подготовленных и готовых к выемке запасов приводит к нарушениям нормального порядка разработки месторождений, срывам плановых заданий, неритмичной работе предприятий, ухудшению технико-экономических показателей их работы, снижению экономической эффективности производства. Нежелателен и избыток запасов разных категорий готовности, вследствие чего снижаются концентрация и интенсивность ведения горных работ, нерационально используются производственные мощности и ресурсы, а в избыточных запасах «замораживаются» чрезмерные объемы основного и оборотного капитала предприятий.

Настойчивые попытки решения рассматриваемой проблемы предпринимались еще в период существования Советского Союза. Их результаты легли в основу целого ряда нормативных документов, предназначенных для нормирования запасов полезных ископаемых открытым и подземным способами на горнодобывающих предприятиях черной и цветной металлургии. Эти документы разрабатывались в условиях прежней, плановой системы, но, несмотря на это, продолжают применяться и в современных, рыночных условиях.

Кардинальные изменения, произошедшие после распада СССР, диктуют необходимость пересмотра не только нормативно-правовой, но и научно-методической базы управления процессами недропользования, включая сферу нормирования запасов полезных ископаемых.

К сожалению, таких баз, относящихся к рассматриваемой проблеме, до настоящего времени не создано. В новом Кодексе «О недрах и недропользовании Республики Казахстан» [1] - главном для всех недропользователей нормативно-правовом документе - нет ни одной статьи или положения, которые бы относились к сфере нормирования запасов разных категорий готовности к их разработке. Что касается «Единых правил по рациональному и комплексному использованию недр при разведке и добыче полезных ископаемых» [2], введенных в действие в 2015 году, то они содержат предельно сжатый свод правил нормирования запасов полезных ископаемых, вызывающих больше вопросов, чем ответов. Основная причина такого положения дел кроется в недостаточно глубокой научной проработке данной проблемы.

Небольшое количество работ, опубликованных по этой тематике за последние годы [3-14], объясняется с одной стороны, общим упадком науки на всем постсоветском пространстве, а с другой – недостаточным вниманием к решению рассматриваемой проблеме со стороны государственных, отраслевых и корпоративных органов управления.

В этой ситуации наиболее продвинутые компании разрабатывают самостоятельно или с привлечением сторонних организаций и специалистов собственные методики нормирования запасов, адаптированные под конкретные условия производства.

Так, А.Н. Акишев, В.А. Бахтин, П.В. Васильев [3] решают задачу нормирования запасов кимберлитовых руд по степени подготовленности к выемке с учетом извлекаемой ценности добываемых алмазов и особенностей разработки алмазоносных месторождений АК АЛРОСА. Значение извлекаемой ценности алмазов поставлено в зависимость от данных минералогического анализа структурно-текстурных характеристик геологических проб кимберлитов и схем переработки добываемого сырья. Предложен компьютеризированный способ перерасчета нормативов запасов по степени подготовленности с использованием критерия максимальной прибыли или чистого дисконтированного дохода. Его применение в сочетании с комплексом методических и горнотехнических мероприятий привело к снижению себестоимости добываемого сырья и повышению конкурентоспособности продукции компании на мировом рынке.

В наиболее полном виде достижения компании АК АЛРОСА в области нормирования и управления запасами полезных ископаемых представлены в монографии [4].

С.С. Мининг [5] отмечает, что на железорудных предприятиях черной металлургии до настоящего времени действуют разработанные в 80-х годах прошлого века инструкции по нормированию запасов по степени подготовленности к добыче. Они не соответствуют новым экономическим условиям и учитывают требования к усреднению всего лишь одного полезного компонента – железа. Поэтому сделан вывод о необходимости создания новой методики нормирования запасов с учетом усреднения качества добываемых руд, представленных разными технологическими типами железистых кварцитов, и с учетом более жестких требований к колебаниям их качества. Статистический анализ процессов добычи железистых кварцитов в карьере ОАО «Лебединский ГОК» позволил выявить основные факторы, влияющие на нормативы запасов полезных ископаемых. К ним относятся изменчивость производительности экскаваторов по добыче руды и изменчивость соотношения разных технологических типов руд в массовых взрывах. Разработана и внедрена методика нормирования готовых и подготовленных к выемке запасов, обеспечивающих стабильную подачу руд заданного качества на обогатительную фабрику.

Б.Р. Ракишев и Е.Б. Ракишев [6] исследовали вопросы обоснования целесообразного соотношения между разными видами запасов горных пород, отличающимися по степени подготовленности к добыче на открытых разработках. В основу предлагаемого ими решения положены расчетные формулы для определения объемов вскрытых и готовых к выемке запасов горных пород, приходящихся на 1 пог. м длины элементарного участка рабочей зоны и в целом по рабочей зоне карьера. Принципиальное отличие данной работы от работ других авторов заключается в том, что авторы под запасами понимают запасы горных пород, а не запасы полезного ископаемого как это принято в известных нормативных документах и методических разработках. Это кардинально меняет всю картину нормирования и управления запасами в карьерах и требует проведения дальнейших исследований.

Аналогичный подход к нормированию запасов полезных ископаемых представлен в работе А.Е. Куттыбаев, Г.К. Саменов, А.У. Кожантов [7].

С.И. Фомин, А.И. Пономарев и В.А. Шевелев [8] предлагают способ повышения надежности работы карьера за счет создания резервной полосы рабочих площадок, обеспечивающей оптимальное формирование его рабочей зоны. Путем регулирования ширины рабочих площадок и объемов готовых к выемке запасов на уступах можно создавать определенную форму рабочего борта, соответствующую максимуму надежности работы горнотехнической системы «карьер». Надежность работы каждого уступа определяется коэффициентом готовности технологической цепи данного и вышележащего уступов, величиной запаса готовых к выемке запасов и объемом опережающей вскрыши между этими уступами. Авторы считают, что рабочий борт карьера в разрезе должен иметь вогнутую форму во вскрышной части и выпуклую – в добычной. За счет этого риск недостижения проектной производительности системы «карьер» при разработке крутопадающих рудных месторождений может быть снижен на 10…20 %.

С.И. Фомин, Чан Динь Бао, Е.И. Базарова [9] считают, что основным фактором, влияющим на эффективность работы карьера является его обеспеченность готовыми к выемке запасами руд. Нормативы запасов этой категории готовности предлагается рассчитывать исходя из требования обеспечения установленной производительности карьера, заданного уровня усреднения сырья и соблюдения проектных параметров рабочих площадок на добычных уступах.

В статье К.Б. Рысбекова, Т. Калыбекова, С.Т. Солтабаевой [10] дан обзор существующего состояния нормативного и научно-методического обеспечения решения задач нормирования запасов полезных ископаемых по степени подготовленности к добыче при открытой разработке месторождений. Показана важность обоснования нормативов вскрытых, подготовленных и готовых к выемке запасов полезных ископаемых для стабилизации качественного состава добываемой руды.

А.В. Федоров и Ю.В. Ромашкин [11] ищут способы решения задачи управления объемами подготовленных к выемке запасов угля на разрезах АО «СУЭК-Красноярск» в целях оптимизация операционных затрат. Выполнен анализ применяемых методик расчета нормативов подготовленных к выемке запасов угля для различных систем разработки и технологий ведения горных работ. Установлена степень влияния параметров технологии и систем разработки на обеспеченность разреза подготовленными к выемке запасами угля. Предложены варианты снижения завышенного уровня подготовленных к выемке запасов угля путем изменения технологии ведения горных работ.

Среди охваченных обзором публикаций оказалось крайне мало работ посвященных решению данной проблемы в условиях подземной разработки месторождений.

В статье М.А. Рычковой, Е.В. Зайцевой, Д.Г. Ивановой [12] рассмотрены вопросы обеспечения подземного рудника вскрытыми запасами с учетом фактора надежности производственных процессов. Доказана необходимость учета затрат времени на выполнение производственных процессов, поддержание их в рабочем состоянии, а также на восстановление их работоспособного состояния. По результатам хронометражных наблюдений и выполненных расчетов сделан вывод о том, что при строительстве подземных сооружений основным фактором, обеспечивающим своевременность ввода запасов в эксплуатацию, является показатель готовности процессов, связанных с воспроизводством запасов определенной степени готовности.

С.А. Вохмин, Н.Х. Загиров, Г.С. Курчин, Е.В. Зайцева [13] представили данные об обеспеченности подготовленными и готовыми к выемке запасами Таштагольского рудника ОАО «Евразруда», разрабатывающего подземным способом крупнейшее в Сибири Таштагольское железорудное месторождение. За более чем 30-летний период имели место ситуации как значительного (кратного) превышения действующих

нормативов подготовленных и готовых к выемке запасов, так и их недовыполнения (до 40%). Обоснована необходимость разработки методических положений по определению оптимального уровня обеспеченности горного предприятия запасами разной степени подготовленности с учетом фактора надежности производственных процессов. Однако не разъясняется – как именно следует решать эту задачу в заданных условиях.

Н.В Подкуйко, П.В. Симонин, С.А. Вохмин, Е.В Зайцева [14] описывают актуализированную методику нормирования запасов по степени их подготовленности к выемке, учитывающую вероятностный характер ведения горно-подготовительных и очистных работ на подземных рудниках ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель». В качестве показателя надежности технологической схемы разрабатываемого блока принят коэффициент надежности выполнения технологических процессов и операций производственного цикла. Значения этого коэффициента в зависимости от условий разработки запасов полезных ископаемых могут меняться в пределах – от 0,26 до 0,91. Рассчитанные на основе предлагаемой методики нормативы вскрытых, подготовительных и готовых к выемке запасов адаптированы к конкретным условиям работы каждого рудника (производственного объекта), применяемым системам и технологиям подземной разработки различных типов медно-никелевых руд.

Подводя итоги обзору публикаций, можно отметить следующее:

– несмотря на продолжающиеся попытки решения рассматриваемой проблемы существует много «белых пятен» и неясных вопросов, препятствующих дальнейшему развитию теории и практики нормирования запасов полезных ископаемых по степени подготовленности к добыче;

– многочисленные динамические и случайные факторы оказывают существенное влияние на результаты нормирования запасов полезных ископаемых. Однако не все авторы уделяют внимание учету этих факторов и оценке надежности получаемых результатов. То же самое можно сказать и в отношении применения компьютеризированных способов расчета и перерасчета нормативов запасов разных категорий готовности к добыче, оценке экономических последствий их дефицита и избытка запасов и др. Большинство авторов просто констатируют тот факт, что дефицит вскрытых, подготовленных и готовых к выемке запасов приводит к снижению объемов производства и его удорожанию, а избыток – к «замораживанию» денежных средств и повышению себестоимости выпускаемой продукции. Однако не приводят каких-либо рекомендаций по минимизации экономических последствий применения завышенных и заниженных нормативов запасов.

Возникает естественный вопрос – почему, несмотря на более чем полувековую историю исследований рассматриваемой проблемы, она все еще не решена в полном ее объеме? Ответ на этот вопрос дает структуризация проблемы и ее представление в виде совокупности сравнительно простых и понятных постановок задач, отличающихся друг от друга одним или несколькими признаками.

Будем прежде всего исходить из того, что задачи нормирования запасов полезных ископаемых приходится решать в самых разных условиях – вначале на стадии проектирования, затем непосредственно в процессе разработки месторождения с применением открытого, подземного или комбинированного способа. Поэтому количество наборов признаков, характеризующих условия решения рассматриваемых задач равно: $N_1 = 2x3 = 6$.

Определимся теперь с перечнем требований, предъявляемых к результатам нормирования запасов. Главные среди них - нормативы должны быть технически и экономически обоснованными.

Техническая обоснованность нормативов запасов полезных ископаемых заключается в том, что при их обосновании используют технические критерии, в качестве которых обычно выступают плановая производительность карьера (шахты) и

плановый уровень усреднения качества добываемого сырья. Оба этих критерия ставятся в зависимость от числа и производительности одновременно действующих добычных единиц. Поэтому одна из задач технического нормирования заключается в определении количества добычных единиц, необходимого и достаточного для выполнения плановых заданий по объему добычи руды и усреднению ее качества. Решение этой задачи может выполняться без разделения на природно-технологические типы руд или с их разделением, а также с учетом или без учета требований к стабилизации качества рудопотоков, поступающих из карьера (шахты).

Экономическая обоснованность нормативов запасов полезных ископаемых заключается в применении при их обосновании таких критериев как себестоимость добычи руды и производства продукции, эксплуатационные и капитальные затраты, прибыль, рентабельность производства, основной и оборотный капитал и др. Однако, как уже отмечалось, не все исследователи принимают во внимание экономические требования к результатам решения рассматриваемых задач, ограничиваясь учетом только технических требований.

Поэтому общее количество комбинаций основных технических и экономических требований к результатам нормирования запасов равно: $N_2 = 2^3 = 8$.

Кроме основных, нужно учесть и дополнительные требования, касающиеся учета динамических и вероятностных факторов.

При статическом подходе фактор времени не принимается во внимание, тогда как в динамической постановке задачи его учет является обязательным.

Случайный характер исходных данных о процессах, протекающих во внешней и внутренней среде, может тоже игнорироваться (детерминированный подход) или, наоборот, осознано учитываться при стохастическом подходе.

Следовательно, общее количество комбинаций дополнительных требований равно: $N_3 = 2^2 = 4$.

Связав друг с другом исходные условия, основные и дополнительные требования к результатам решения рассматриваемых задач, получаем общую оценку числа их возможных постановок: $N = N_1 \times N_2 \times N_3 = 6 \times 8 \times 4 = 192$.

Таким образом, мы видим огромное поле деятельности в данной области исследований. Не удивительно, что «вспахать» его достаточно глубоко не смогли несколько поколений ученых и специалистов.

Сложный, многоаспектный, многозадачный характер рассматриваемой проблемы подтверждается не только большим количеством возможных постановок задач нормирования запасов полезных ископаемых, но и набором базовых принципов, следование которым должно способствовать качественному решению рассматриваемой проблемы. В этот набор предлагается включить такие принципы как системность, комплексность, динамичность, управляемость, адаптивность, альтернативность, оптимальность, сбалансированность, устойчивость, надежность, эффективность, целесообразность, разумная достаточность, научная обоснованность, ответственность и мотивированность. Каждый из этих принципов указывает на конкретный аспект проблемы, на котором следует сфокусировать дальнейшие исследования, а их совокупность создает многомерную картину восприятия всей проблемы.

В создаваемом научно-методическом обеспечении ее решения должны развиваться два направления - общий, независимый от конкретного типа и особенностей разработки месторождений полезных ископаемых и специальный, предусматривающий обязательный учет этих особенностей.

Традиционный, сложившийся еще в советское время подход к нормированию запасов базируется на выполнении по определенной методике расчетов фиксированных значений нормативов, централизованном их утверждении, применении и контроле выполнения в процессе деятельности горнодобывающих предприятий. Однако этот

подход не соответствует современным, рыночным реалиям и по этой причине от него следует решительно отказаться.

Высокий динамизм и неопределенность среды, в которой сегодня работают недропользователи, а также жесткие требования, предъявляемые к качеству и надежности принимаемых управленческих решений, диктуют необходимость отказа от фиксированных, не меняющихся на протяжении длительных периодов времени значений нормативов запасов и перехода к применению гибких («плавающих») их значений.

В зависимости от сложившейся ситуации фактические уровни обеспеченности запасами разных категорий готовности к добыче могут меняться в очень широком диапазоне - от «очень высокого» до «крайне низкого». В том и другом случае экономике предприятий, государству и обществу в целом наносится огромный ущерб, о размерах которого можно только догадываться. Сегодня мало кто пытается оценить действительный масштаб этого ущерба, так как в существующей системе менеджмента всех уровней не предусмотрен учет и контроль упущенных возможностей, возникающих при реализации неоптимальных, ошибочных решений.

Изменить ситуацию к лучшему можно только в том случае, если на каждом действующем горнодобывающем предприятии будет создана система гибкого нормирования и управления запасами полезных ископаемых. В этих системах должна быть предусмотрена возможность выбора и реализации одного из трех режимов управления запасами разных категорий готовности к добыче: режим поддержания их объемов и качества на достигнутом уровне, режим наращивания (ускорения) и режим сокращения (торможения). Первый из них применяется, когда нормативы и качество запасов всех трех категорий готовности к добыче находятся в допустимых пределах. В этой ситуации объемы прироста запасов должны быть равны объемам их погашения: Второй режим вводится в действие, когда наблюдается дефицит и/или неудовлетворительное качество запасов определенной(ых) категории(й) готовности. Чтобы выйти из этой ситуации, объемы прироста и качество этих запасов должны быть выше объемов и качества их погашаемых запасов. Третий режим применяется, когда признается наличие избыточных запасов и расчетами доказана техническая возможность и экономическая целесообразность их сокращения.

Главным препятствием для реализации новых подходов к решению проблемы нормирования и управления вскрытыми, подготовленными и готовыми к выемке запасами полезных ископаемых является недопонимание собственниками и менеджерами многих горнодобывающих предприятий всей важности и необходимости решения этой проблемы на современной научной и инструментальной основе.

Источники

1 Кодекс Республики Казахстан от 27 декабря 2017 года № 125-VI ЗРК О недрах и недропользовании.

2 Единые правила по рациональному и комплексному использованию недр при разведке и добыче полезных ископаемых. Утверждены совместным приказом Министра по инвестициям и развитию Республики Казахстан от 17 ноября 2015 года № 1072 и Министра энергетики Республики Казахстан от 30 ноября 2015 года № 675.

3 Акишев А.Н., Бахтин В.А., Васильев П.В. Нормирование запасов при выемке кимберлитовых руд с учетом извлекаемой ценности алмазов// Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). - 2010, № 12. – С.222-226.

4 Акишев А.Н. Управление запасами и качеством алмазорудного сырья / А.Н. Акишев, И.Ф. Бондаренко, П.В. Васильев, С.С. Мининг; отв. ред. В.П. Серов, А.Н.

Черепнов; АК «АЛРОСА», Ин-т «Якутнипроалмаз». – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2012. – 382 с.

5 Мининг С.С. Нормирование запасов железистых кварцитов по степени подготовленности к добыче в карьере ОАО «Лебединский ГОК»//Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 2005, Выпуск № 4.

6 Ракишев Б.Р., Ракишев Е.Б. Целесообразное соотношение между видами запасов горных пород на открытых разработках//Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 2007, Выпуск № 04.- С.270-276.

7 Куттыбаев А.Е., Саменов Г.К., Кожантов А.У. Установление объемов подготовленных запасов горных пород в рабочей зоне карьера// Труды II Международной научной конференции: Высокие технологии – залог устойчивого развития, 2012.- II том. – С.147-150.

8 Фомин С.И., Пономарев А.И., Шевелев В.А.. Нормирование готовых к выемке запасов при формировании рабочей зоны карьера. / Геотехнология. Известия ТулГУ. Науки о Земле. 2012. Вып. 2. -С. 176-183.

9 Фомин С.И., Чан Динь Бао, Базарова Е.И. Нормирование запасов руды по степени подготовленности к выемке при проектировании открытой разработки месторождений// Маркшейдерия и Недропользование,2017, № 2 (88). – С.57- 60.

10 Рысбеков К.Б., Калыбеков Т., Солтабаева С.Т. Изучение влияния нормативов подготовленности запасов на стабилизацию добычи руды на открытых горных работах//Вестник КазНИТУ, 2018, №4-С. 101-107

11 Федоров А.В., Ромашкин Ю.В. Управление подготовленными к выемке запасами угля на разрезах СУЭК в целях оптимизации операционных затрат//Горный информационно-аналитический бюллетень, 2016, № 5.-С. 364–379.

12 Рычкова М.А., Зайцева Е.В., Иванов Д.Г. Обеспечение рудника вскрытыми запасами с учетом фактора надежности производственных процессов// Молодёжь и наука: Сборник материалов VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, посвященной 155-летию со дня рождения К. Э. Циолковского [Электронный ресурс]. - Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2012.- Режим доступа: http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2012/section09.html

13 Вохмин С.А., Загиров Н.Х., Курчин Г.С., Зайцева Е.В. К вопросу оценки обеспеченности Таштагольского рудника подготовленными и готовыми к выемке запасами// Маркшейдерия и недропользование, 2014, №3 (71).

14 Подкуйко Н. В., Симонин П. В., Вохмин С. А., Зайцева Е. В. Актуализация нормирования запасов полезных ископаемых по степени подготовленности к выемке на рудниках ГМК «Норильский никель»// Горный журнал, 2015, №6.

Основы функционирования автоматизированной системы позиционирования персонала и подвижной техники на горнодобывающем предприятии

Махонин В.Е., Чулков Д.О., Шабельников Е.А.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ИГД им. Д. А. Кунаева», г. Алматы, Казахстан)

В докладе приведён анализ отечественного и зарубежного опыта по обеспечению промышленной безопасности в области автоматизированных систем позиционирования. Проведен анализ современных аппаратных и программных средств существующих систем позиционирования персонала и подвижной техники.

Ключевые слова: Система позиционирования, радиочастотные технологии, RFID, Wi-Fi.

Вопросы обеспечения промышленной безопасности на шахтах чрезвычайно актуальны и с каждым годом эти требования все более возрастают и ужесточаются. Автоматизированная система позиционирования персонала и подвижной техники, оповещения персонала и поиска людей под завалами на горнодобывающем предприятии является одной из ключевых в комплексе задач обеспечения промышленной безопасности.

В Республике Казахстан в настоящее время действуют Правила обеспечения промышленной безопасности для опасных производственных объектов, ведущих горные и геологоразведочные работы [1]. В соответствии с этими Правилами основной целью промышленной безопасности является предотвращение или минимизация последствий аварий на опасных производственных объектах. В частности, п. 54 содержит требования по оборудованию опасных производственных объектов, ведущих подземные горные работы системами наблюдения, оповещения об авариях, позиционирования и поиска персонала, прямой телефонной и дублирующей ее альтернативной связью.

В России и других странах, ведущих горные работы, так же существуют аналогичные требования и правила к промышленной безопасности и поэтому разработка и производство оборудования для реализации систем обеспечения промышленной безопасности безусловно ведется во всех развитых горнодобывающих странах.

Основная задача позиционирования персонала и подвижной техники в подземных условиях сводится к определению с достаточной точностью положения в горных выработках метки, закрепленной на человеке или на технике, передаче информации о текущем месторасположении на сервер, обработке и отображению на мониторах диспетчерских служб. Время от момента фиксации метки до ее отображения на мониторах зависит от идеологии системы, применяемых аппаратных и программных средств. Отображение информации с минимальной задержкой до нескольких секунд, называется позиционирование в реальном времени (RTLS – Real Time Location System).

Системы позиционирования горных рабочих и подвижной техники разрабатываются и выпускаются многими фирмами с использованием различных методов фиксации метки, измерения расстояний и передачи данных.

Толчком развития систем позиционирования в закрытых помещениях, так называемых систем локального позиционирования, послужило отсутствие спутникового сигнала глобального позиционирования (ГЛОНАСС/GPS) в закрытых помещениях. Системы локального позиционирования реального времени интенсивно развиваются для применения на опасных объектах, при спасательных операциях, в

медицинских учреждениях, для решения задач логистики, на подземных объектах и т. д. Основные технологии позиционирования приведены в таблице 1 [2].

Для построения систем локального позиционирования используются различные технологии или их комбинации: радиочастотные технологии, нерадиочастотные технологии локального позиционирования (инфракрасные и ультразвуковые), радиочастотные идентификаторные (RFID) метки и другие технологии.

Таблица 1 – Характеристики технологий позиционирования

Метод позиционирования	Технология	Точность, м	Дистанция, м
Пассивные RFID	RFID	–	Менее 1
Активные RFID	RFID	1–3	20–100
Сотовая связь	GPRS, Edge, 3G, 4G	100–500	–
WiFi	RF	3–5	50–100
ZigBee	RF	10–20	100–1000
NanoLOC	RF	1–3	50–100
NFER	RF	0.5	20–30
UWB	RF	0.1	10
РТЛС (ISO 24730-5)	RF	1	30
Инфракрасное сканирование	–	0.01	3–10
Ультразвуковое	–	0.01	3–10
Локальная радиолокация	–	0.01	3–10

Сущность технологии RFID основана на фиксации события появления персонала и подвижной техники в зоне считывателя на расстоянии 10–30 метров. По мере передвижения метка фиксируется другим считывателем и т.д. Понятно, что точность определения зависит от расстояния между считывателями и фактически фиксируется факт нахождения RFID метки в зоне между считывателями методом «Ближайшей зоны» или методом «Зонирования».

Для повышения точности определения положения используются различные методы определения положения метки в зоне действия локальной сети. Основные методы определения расстояния в системах локального позиционирования приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные методы определения расстояния в системах локального позиционирования

Метод	Описание
Cell of Origin (CoO)	Метод ближайшей ячейки
Angle of Arrival (AOA)	Метод триангуляции. Измерение угла между источником и приёмниками сигнала с известными координатами.
Time of Arrival (TOA)	Метод измерения времени прибытия сигнала. Измерение времени прохождения сигнала между источником и приёмником сигнала
Time of Flight (ToF)	Метод измерения времени прибытия сигнала.
Multilateration (MLAT)	Метод определения местоположения, основанный на оценке *разности времени прихода* сигналов.
Time-Difference-Of-Arrival (TDoA)	Метод определения местоположения источника сигнала, основанный на измерении разницы во времени прихода сигнала.

Received Signal Strength Indication (RSSI)	Метод измерения мощности принятого сигнала
Chirp Spread Spectrum (CSS)	Использование коротких ЛЧМ-импульсов (ЛЧМ – линейно-частотная модуляция)
Symmetrical Double-Sided Two Way Ranging (SDS-TWR)	Симметричное двухстороннее двунаправленное измерение расстояния

Важнейшим компонентом построения системы позиционирования, оповещения и поиска под завалами является система передачи данных. Для этой цели прокладываются кабельные проводные или оптоволоконные каналы связи, строятся беспроводные сети и используются существующие проводные линии связи. В большинстве систем используются как проводные, так и беспроводные каналы связи.

Подавляющая часть коммуникационных сетей «открытых систем» построена на стеке протоколов TCP/IP [3] наиболее популярным стандартами построении, например, проводных локальных вычислительных сетей стал Ethernet (IEEE 802.3). Эта технология обеспечивает высокие скорости обмена данными: от 1 Мбит/с до 1 Тбит/с и гибкость топологии различных физических сетей. Беспроводные сети работают в условиях активных помех от других передающих устройств от работающего электрооборудования и линий электропередачи. На распространение радиоизлучения влияет температура рудничной атмосферы, влажность, уровень ионизирующего излучения, помехи, возникающие при отражении и преломлении несущей электромагнитной волны. По этой причине скорость обмена данными в беспроводных сетях существенно ниже скорости обмена в проводных сетях и пока не превышает 10 Гбит/с. В зависимости от выбранного протокола различают категории сетей беспроводной связи:

WPAN (Wireless Personal Area Networks) – беспроводные персональные сети, стандарт IEEE 802.15, основные технологии – Bluetooth, ZigBee. Основная частота несущей 0,868 ГГц (Европа), 0,902…0,928 ГГц (Северная Америка), 2,4… 2,483 ГГц (весь мир), ширина канала – до 1 МГц, скорость передачи данных – до 2Мбит/с, расстояние между узлами – до 75 м;

WLAN (Wireless Local Area Networks) – беспроводные локальные сети, стандарт IEEE 802.11, основные технологии – Wi-Fi. Основная частота несущей 2,4 или 5 ГГц, ширина канала – до 160 МГц, скорость передачи данных – от 11 Мбит/с до 6,77 Гбит/с, расстояние между узлами – до 200 м;

WMAN (Wireless Metropolitan Area Networks) – беспроводные сети масштаба города, стандарт IEEE 802.16, 3GPP основные технологии – WiMAX, LTE. Основная частота несущей 2,3-12 ГГц, лицензированная полоса частот LTE, ширина канала – от 1,5 до 20 МГц, скорость передачи данных до 100 Мбит/с, расстояние между узлами – до 10 км;

Каждый стандарт беспроводной связи создавался для конкретного круга задач. Большие скорости передачи требуют больших энергетических затрат и наоборот. Поэтому устройства стандартов Bluetooth и ZigBee, как правило, имеют низкое энергопотребление и малые габариты, а точки доступа Wi-Fi требуют существенно большей энергетики.

Использование беспроводных технологий в подземных условиях обеспечивает мобильность – очень важное свойство для электронного оборудования, используемого в экстремальных условиях подземных работ и предназначенного для построения систем обеспечения безопасности, отвечающих за связь, оповещение и позиционирование. Как показывает опыт применения различных систем данного назначения [2], только мобильные технологии позволяют непрерывно определять местонахождение персонала и оборудования в шахте, обеспечивать двустороннюю

связь и передавать данные с мобильных устройств, находящихся в выработках, на сервер в диспетчерскую.

Для численной оценки производительности беспроводных сетей необходимо оценить объем необходимых минимальных данных, которые надо передать по локальной сети из подземной части на сервер в диспетчерскую на примере оборудования лидера сетей класса WPAN – компании Nanotron [4]. В этой сети устройства определяют расстояния между мобильной меткой и узлом сети путем обмена короткими пакетами (радиосигналами) и последующим измерением времени распространения этих пакетов (метод ToF — Time of Flight), скорость которых равна скорости света. Для определения координат местонахождения метки с частотой 1 $с^{-1}$, сеть должна обеспечивать минимальную передачу информации к серверу в размере 128 байт (1 пакет) на каждое устройство (метку) или 1 Кбит/с (128 байт х 8 бит/байт = 1024 бит). По результатам испытания пропускной способности сети, построенной на модулях Nanotron, с учетом конкуренции устройств за среду передачи, были получены реальные скорости передачи данных в 530 кбит/с и 840 кбит/с – для двоичной и четверичной логики, соответственно. С учетом ресурсного резервирования потерь на технологическое построение маршрутов можно сделать вывод, что максимальное число каналов для позиционирования в этой системе – от 300 до 500. При уменьшении частоты опроса до 1 минуты возможно подключить 30 000 устройств (системы RealTrack на модулях Nanotron) (500 каналов х 60 $мин^{-1}$). Однако, при этом точность определения координат объекта снизится до 60 метров.

При интенсивном определении координат (1 $с^{-1}$) много энергии тратится на излучение и по рекомендациям разработчиков WPAN-устройств период опроса узлов сети следует устанавливать во многие десятки секунд. В системе «WiPAN» производства компании Davis Derby, построенной на аналогичной технологии при заявленной скорости передачи данных в 256 Кбит/с максимальное число устройств в системе позиционирования составит 100 шт. Компания заявляет о 500 устройствах, отсюда получаем период опроса – 10 с.

Для увеличения надежности большинство WPAN-сетей используются технологии Mesh (ячеистая топология сети) [5], учитывающая непрерывные подключения и изменения конфигурации сети при возникновении проблем (не исправный узел или блокированный путь), выбирая оптимальный путь (переключаясь от узла до узла, пока не будет достигнут адрес назначения).

Такая организация сети является достаточно сложной в настройке, однако, при этой топологии реализуется высокая отказоустойчивость.

В реальной топологии всегда есть протяженный участок радио сегмента или беспроводной сети. Такая сеть автоматически планирует маршруты соединений со шлюзом и обладает функцией «самовосстановления» в случае повреждения любого узла сети. Mesh – топология позволяет передавать данные на большие расстояния путём разбиения длинного маршрута на серию коротких переходов между узлами – хопов. При этом пересылка пакета от хопа к хопу требует времени, а это приводит к задержке в передаче сигнала. Очевидно, что скорость передачи данных в такой сети сильно снижается. Именно размеры выработок шахт ограничивают возможности MESH-сети, поскольку заставляют вытягиваться магистрали в длинные отрезки и ограничивают тем самым сети в построении оптимальных маршрутов.

Системы для контроля положения персонала в большинстве своем основаны на применении RFID меток [2]. Такие системы выпускаются компаниями «Информационная индустрия», Mine Radio Systems Inc., Devis Derby и другими. Разумеется, при этом методе говорить о режиме реального времени не приходится – люди, в ряде случаев, могут находиться в течение рабочей смены между считывателями, удаленными друг от друга на расстояния до километра и более.

Использование технологии WiFi позволяет более точно определить положение персонала в шахте. На этом принципе основано оборудование «SBGPS» (Система) (разработчик – НПФ «Гранч», г. Новосибирск) [6]. Координаты местоположения конкретного человека с закрепленным на нем устройством оповещения с разрешением ± 20 м рассчитываются по методу RSSI (Received Signal Strength Indication) – вычисляется уровень мощности принимаемого радиосигнала ближайшего к устройству оповещения базовыми станциями, установленными в горных выработках под кровлей на расстояниях 200 м друг от друга.

Технология NanoLOC позволяет увеличить точность позиционирования до 5-20 м. Все эти системы относятся к системам локального позиционирования реального времени (RTLS – Real Time Location System). Такие системы интенсивно развиваются.

Система наблюдения и оповещения персонала (СНиОП) разработанная в КТИ ВТ СО РАН использует радиосигнал на частоте 868 МГц, и работает по методу RSSI точность позиционирования при этом менее 20 м. Выбор частоты обусловлен тем, что при более высокой частоте увеличивается интенсивность затухания радиосигнала, а при более низкой увеличиваются габариты антенны.

В настоящее время системы позиционирования развиваются в направлениях более тесного взаимодействия с другими подсистемами обеспечения безопасности, повышения точности позиционирования, стандартизации протоколов связи, используемых в RTLS.

Данная работа выполнена в рамках ПЦФ BR05236712 “Технологическая модернизация горных производств на основе перехода к цифровой экономике» на 2018-2020 годы.

Источники

1 Правила обеспечения промышленной безопасности для опасных производственных объектов, ведущих горные и геологоразведочные работы /Утверждены Приказом Министра по инвестициям и развитию Республики Казахстан от 30 декабря 2014 года №345.

2 Жуков М.О, Иванов А.Е., Мацко А.В, Меркулов И.В., Нарымский Б.В. Система наблюдения и оповещения персонала угольных шахт. Состояние и перспективы развития. // Вычислительные технологии Том 18, Специальный выпуск, 2013 с.107-112

3 Ваганов В.С., Урусов Л.В. Анализ способов организации сетей передачи данных для построения современных МФСБ в угольных шахтах научно - технический журнал ВЕСТНИК №3 2016 с. 72 – 81

4 Мощевикин, А.П. Исследование скорости передачи данных в беспроводных сетях Nanonet. / А.П. Мощевикин // Беспроводные технологии. - 2006. - №3. - с.38.

5 Проблемы передачи информации в инфокоммуникационных системах [Текст]: сборник докладов и тезисов VII Всероссийской. науч.-практ. конф., г. Волгоград, 20 мая 2016 г. / ФГАОУ ВО «ВолГУ» ; редкол.: Е.С. Семенов (пред.) [и др.]. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2016. – 177 с.

6 Грачев А.Ю., Новиков А.В., Паневников К.В., Терехов Д.Б. МФСБ в угольной шахте – позиционирование и оповещение персонала // Научно - технический журнал ВЕСТНИК №2 2016 –С. 121–129.

Влияние электрогидроимпульсного разряда на доизвлечение металлов из отходов обогатительных фабрик

Мустафин Е.С., Омаров Х.Б., Борсынбаев А.С., Пудов А.М., Кайкенов Д.А., Садырбеков Д.Т., Айнабаев А.А., Пудов И.М., Муратбекова А.А.
(Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан)

Описаны результаты воздействия на отходы обогатительных фабрик Карагандинской области электрического гидроимпульсного разряда (ГИР) на опытной лабораторной установке с целью перевода содержащихся в них металлов в раствор и последующего извлечения.

Ключевые слова: медь, электрический гидроимпульсный разряд, pH, раствор.

В настоящее время существующие технологии по обогащению минерального сырья являются недостаточно разработанными и очень энергоемкими. На предприятиях горнодобывающей и металлургической промышленности скопилось огромное количество отходов, которые не используются для переработки, а скапливаются в отвалах, хвостохранилищах, могильниках и т.п. и загрязняют окружающую среду [1-2].

Целью данного исследования является возможность извлечения металлов из отходов посредством гидроимпульсного разряда в комплексе с другими электрохимическими методами.

Задачей данного исследования были изучение условий проведения анализа и извлечение ценных компонентов с использованием ГИР, разработка метода извлечения в зависимости от природы отходов промышленности.

В исследованиях использовалась технология электрогидравлического эффекта (ЭГЭ) для извлечения цветных металлов, минуя энергозатратные процессы обогащения.

Количественный анализ исходных проб отходов методом атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии показал наличие ионов металлов (Zn – 0,14%, Ni – 0,08%, Fe – 0,04%, Cu 0,11%) (рисунок 1).

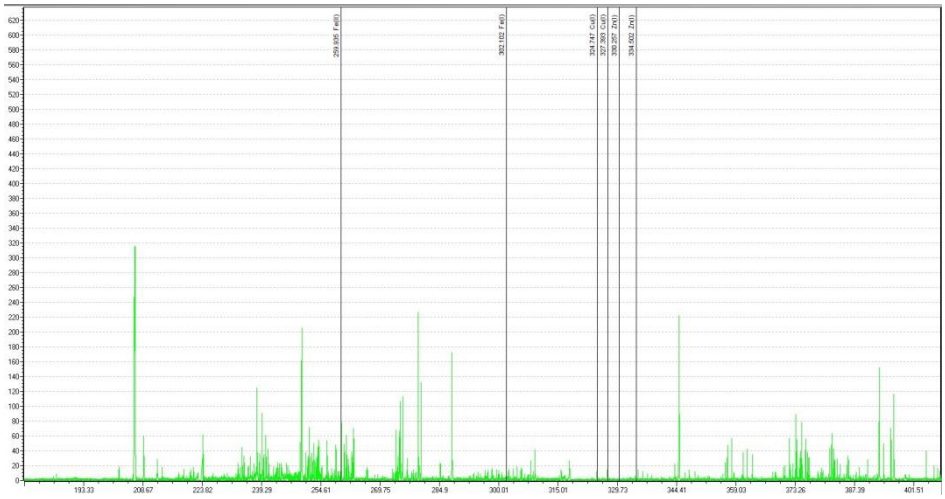


Рисунок 1 – Спектры излучения образца порошка из хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики, полученные при помощи импульсного лазерного эмиссионного спектрометра

Металлы, стоящие левее в электрохимическом ряду напряжений, являются более сильными восстановителями, чем металлы, расположенные правее: они вытесняют последние из растворов солей. Например, взаимодействие $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ возможно только в прямом направлении. Цинк вытесняет медь из водного раствора её соли. В тоже время, если в растворе присутствует соединение, с которым цинк образует нерастворимый осадок в эквивалентном соотношении, например ионы OH^-, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}, то ионы цинка выпадают в осадок, а ионы меди или металлическая медь остаются в растворе. Используя данные процессы и воздействие ГИР можно переводить ионы меди в раствор и частично осаждать чистую медь на катоде [3].

Испытания ГИР проводились по следующей методике:

В ячейку заливалась пульпа из отходов (отходы+вода 1:1), далее с помощью смеси реагентов формировалась кислая среда pH = 1,0-3,0; (реагенты подбираются для каждого вида индивидуально). Затем плотно закрывалась крышка, и в ячейке происходил гидроимпульсный разряд в течении 5-20 минут. При действии разряда все содержащиеся в пульпе металлы переходили в раствор и одновременно осаждались, кроме ионов меди, которые оставались в растворе и частично осаждались на катоде. При действии электрогидроимпульса одновременно происходит процесс импульсного электролиза. В результате после обработки пульпы ГИР были получены 20 растворов с осадком, которые были отфильтрованы через бумажные фильтра (красная лента) [4-5].

При проведении эксперимента соблюдались следующие характеристики электроимпульсного разряда:

– емкость накопительного конденсатора C = 0,4 μF;
– напряжение срабатывания коммутатора ~ 30 КВ;
– энергия гидроимпульсного удара составляет 200 Дж;
– геометрия анода конической формы до вершины конуса покрытого изолятором с диаметром основания 10 мм;
– катодом являлась металлический корпус ячейки цилиндрической формы диаметром 120 мм и высотой 100 мм с острием в центре дна диаметром основания 10 мм, высотой 12 мм.

Все растворы и осадки исследовали на атомно – абсорбционном спектрометре на содержание меди. Данные приведены рисунке 1

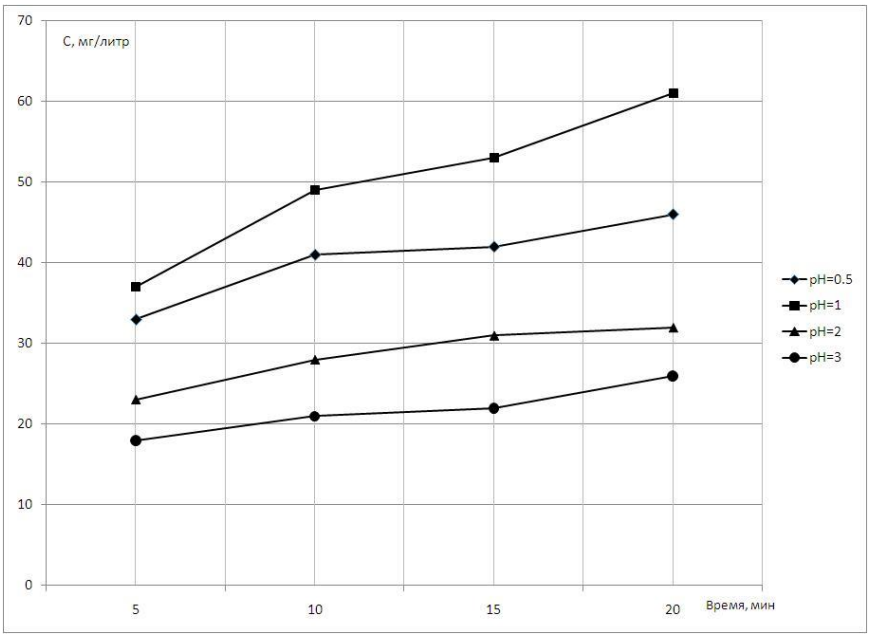


Рисунок 2 – Выход меди из пульпы в раствор в зависимости от pH среды и продолжительности разряда ГИР, % (P = 0,95)

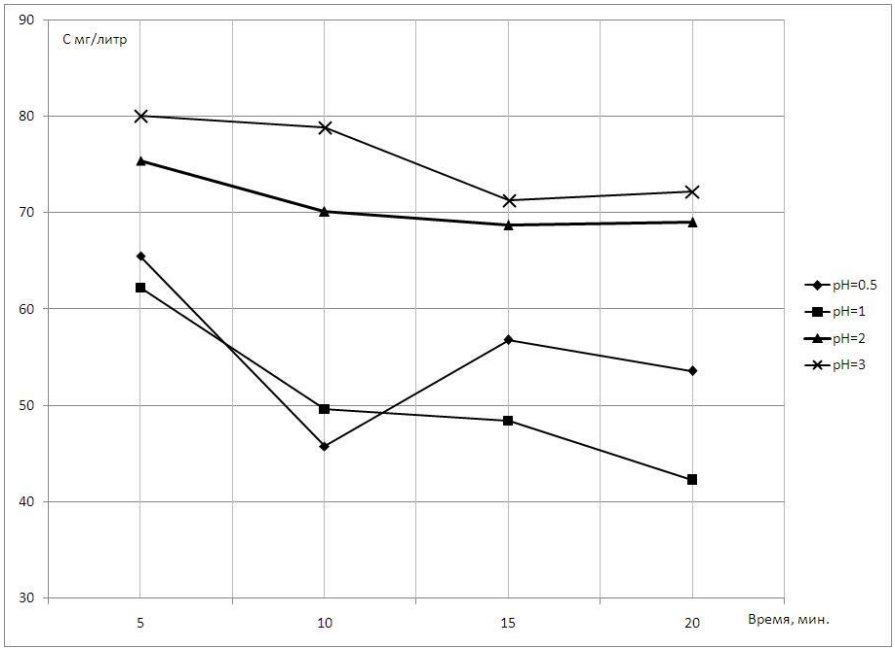


Рисунок 3 – Концентрация меди в осадке в зависимости от pH среды и продолжительности разряда ГИР, % (P = 0,95)

Примечание: Расхождение общего процентного содержания меди в растворе и осадке объясняется частичным осаждением чистого металла на катоде.

С увеличением времени обработки пульпы гидроимпульсным разрядом при тщательном перемешивании выход ионов меди в раствор увеличивается (рисунок 4).

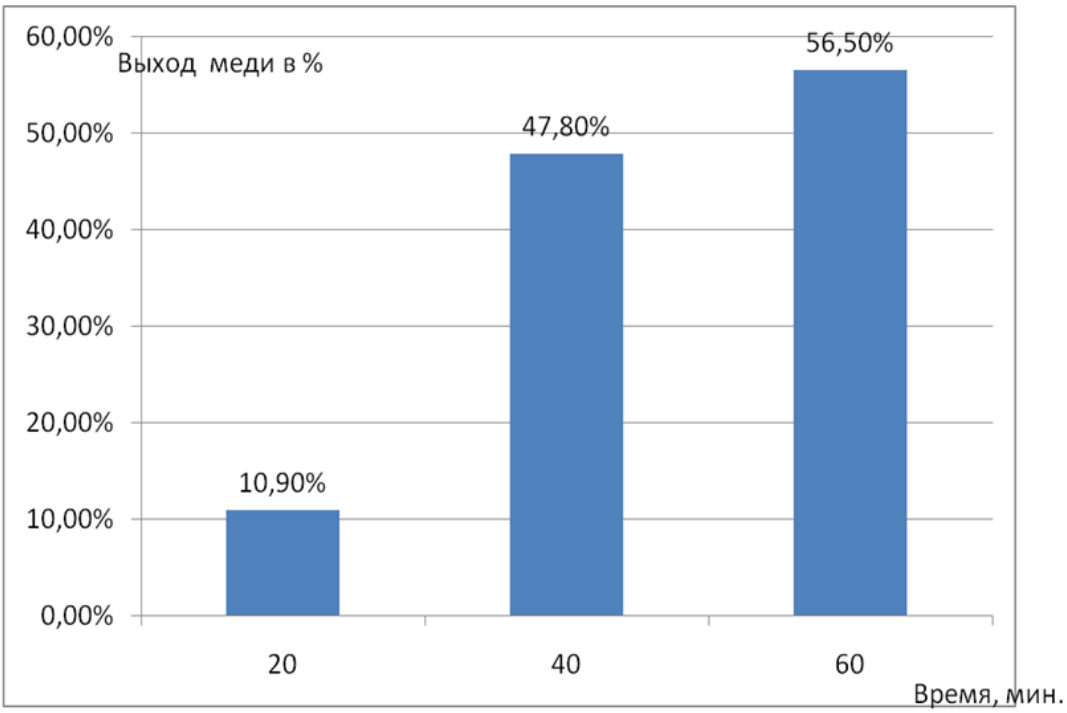


Рисунок 4 – Зависимость выхода меди от времени обработки ГИР

Выводы

1. Впервые проведены эксперименты по извлечению металлов из отходов горно-перерабатывающей промышленности (шлак, шлам, хвосты после флотации).

2. Установлено, что значения pH <0,5 не увеличивает выход меди в раствор;

3. При продолжительности разряда ГИР 20 минут и pH = 1, наблюдается оптимально извлечения меди в раствор.

4. Сопутствующие ионы других металлов остаются в растворе, т.к. в ряду напряжений химических элементов медь стоит правее других металлов, а реагенты, находящиеся в пульпе, способствуют переводу их в нерастворимые осадки;

5. Переход ионов меди в раствор под действием ГИР до конца неясен и требует дальнейших исследований.

Источники

1 Ракишев Б.Р. Повышение комплексности использования минерального сырья // Горный журнал, 2006, № 7, С. 70-72.
2 Хмельницкий А.Г. Использование вторичных материальных ресурсов в качестве сырья для промышленности // Муниципальные и промышленные отходы: способы обезвреживания и вторичной переработки – аналитические обзоры. Новосибирск, 1995, 250 с.
3 Костин Н.А., Кублановский В.С, Заблудовский А.В. Импульсный электролиз \\ Киев, Наукова думка, 1989—168с
4 Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности Л.: Машиностроение, 1986. - 253 с.
5 Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. -М.: Наука, 1971. - 155 с.

Исследование процесса сернокислотной обработки окисленных медных руд

Нагуман П.Н., Шерембаева Р.Т., Омарова Н.К., Рахимбекова А.Б.
(Карагандинский государственный технический университет,
г. Караганда, Казахстан)

В статье исследуется эффективность использования предварительной кислотной обработки для обогащения труднообогатимых окисленных руд.

Ключевые слова: окисленные медные руды, серная кислота, кислотная обработка.

Из литературных источников известны различные технологические схемы переработки окисленных медных руд, предусматривающих перевод металлов из оксидов, силикатов и т. д. в сульфиды.

Одним из вариантов по переработке окисленных медных руд является обработка пульпы серной кислотой с электрохимической обработкой образованием сульфидов меди с последующей их флотацией.

Лабораторные исследования по обогащению окисленной медной руды с применением предварительной кислотной обработки проводили на труднообогатимой упорной руде Удоканского месторождения. Измельченную руду обрабатывали раствором серной кислоты концентрации 60-70 г/л при отношении Т: Ж =1 в условиях перемешивания в течение 5-10 минут до конечной pH 5,0 – 6,5. Обработанную таким образом руду распульповывали и флотировали после сульфидизации сернистым натрием. Химический состав руды приведен ниже:

Содержание, %

Cu	$Fe_{общ.}$	$S_{общ.}$	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Mn	Cr_2O_3
0,46	2,09	0,17	70,5	10,89	2,01	0,37	0,1	0,07

V_2O_5	TiO_2	Pb	K_2O	Na_2O
0,014	0,43	<0,01	2,5	3,0

Степень окисленности руды равна 78,3%. Медь в руде представлена малахитом, азуритом, но в основном – хризоколлой (приблизительно 85%). Измельчение руды – 76,4% класса минус 74 мкм.

Предварительную обработку окисленной руды раствором серной кислоты осуществляли в термостатированной ячейке, снабженной мешалкой. Температура опытов поддерживалась с точностью $\pm 2^0$С. После прогрева ячейки и раствора серной кислоты до заданной температуры подавали навеску исследуемой руды. Навеска во всех опытах оставалась постоянной.

На рисунке 1 приведена принципиальная схема переработки окисленной руды, предусматривающая предварительную сернокислотную обработку и последующую пенную флотацию с сернистым натрием. Расход сернистого натрия составил 0,5 кг на тонну руды. Расход бутилового ксантогената –70 г/т, аэрофлота–80 г/т, вспенивателя (Т-80)–70 г/т руды. Продолжительность основной и контрольной флотации составляла соответственно 10 и 15 минут. Продукты флотации анализировали на содержание меди [1].

При проведении экспериментов использовалась серная кислота марки «ч» с содержанием основного вещества не менее 93,6 –95,6 %.

Основные параметры кислотной обработки рудной пульпы и интервалы их варьирования приведены в таблице 1.

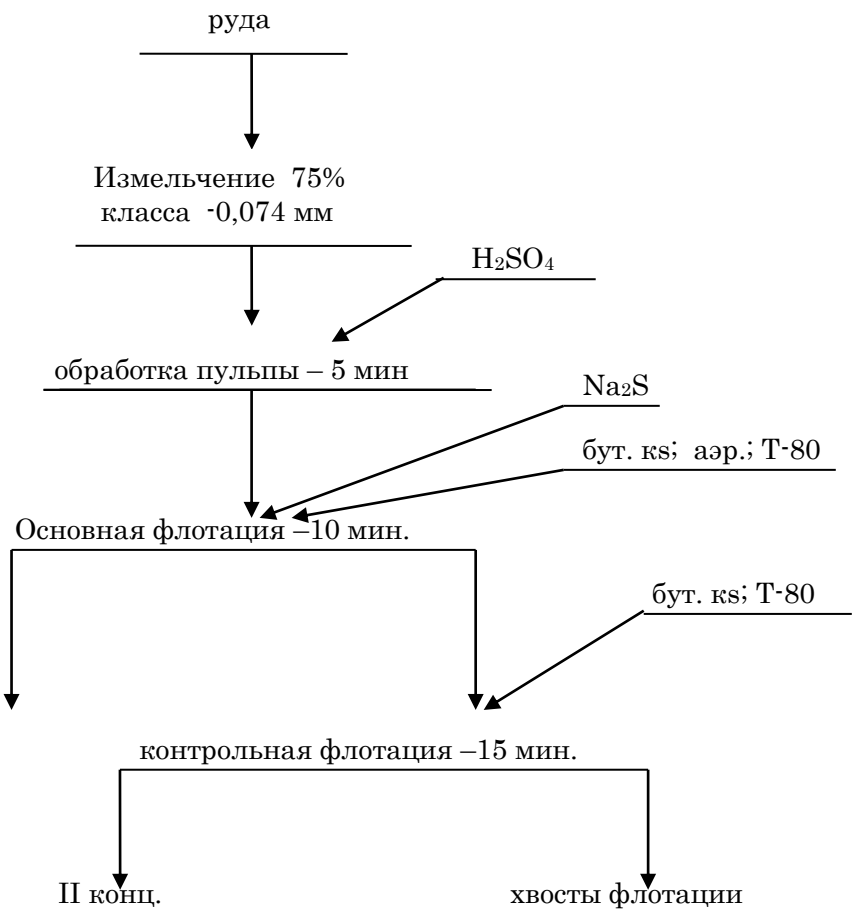


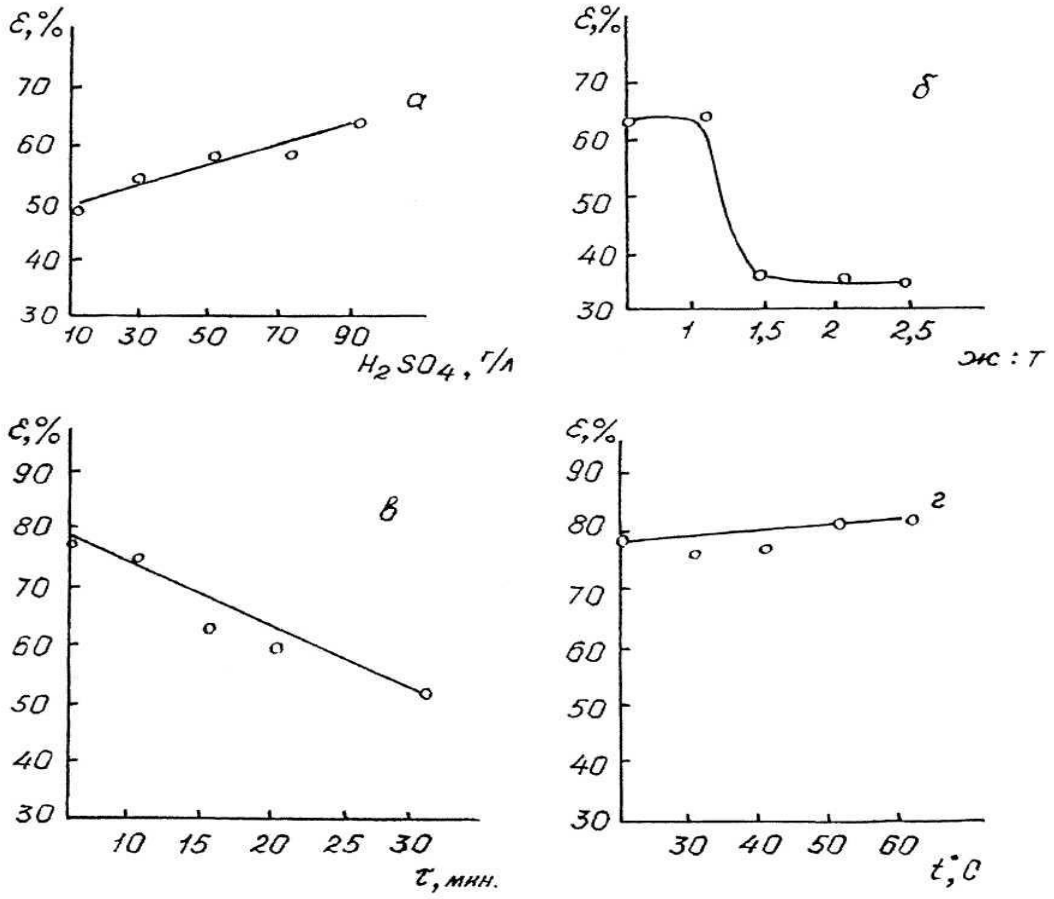
Рисунок 1 – Принципиальная схема переработки окисленной медной руды с применением сернокислотной обработки

Таблица 1 – Уровни изучаемых факторов

Фактор	Уровень				
	1	2	3	4	5
Концентрация кислоты, г/л	10	30	50	70	90
Ж : Т	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Продолжительность, мин	5	10	15	20	30
Температура, ^{0}С	20	30	40	50	60

В соответствии с рисунком 1, временной фактор является определяющим для данного процесса. Так при обработке окисленной медной руды в течение 5 минут извлечение меди в концентрат составило 78,2%, при увеличении продолжительности обработки до 30 минут извлечение меди составило 52,5%, то есть снижается на 25,7%. Данный факт выявлен лишь в третьей серии опытов, поэтому предыдущие опыты по изучению влияния кислотности были проведены при продолжительности 15 минут (t^0 – 20^0С; Ж:Т = 1). Максимального извлечения меди в этих условиях достичь не удалось. Но определялась тенденция к возрастанию значения основного показателя процесса с повышением концентрации используемой при обработке кислоты (рисунок 2 а). Необходимая концентрация и расход серной кислоты для обработки рудной пульпы определяются ее минеральным составом. Часть кислоты в ходе обработки расходуется

на нейтрализацию вмещающих пород, частичное растворение минералов, присутствующих в руде, что вызывает неоправданно повышенный расход серной кислоты.



а – от концентрации серной кислоты; б – от отношения Ж:Т;
в – от продолжительности; г – от температуры

Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения меди от параметров кислотной обработки

Для создания благоприятных условий флотации кислотная обработка проводилась при более плотной пульпе. Отношение жидкого к твердому не должно превышать 1:1, в противном случае наблюдается снижение извлечения меди (рисунок 2 - б).

Эффективность сульфидизации окисленных минералов, присутствующих во флотационной пульпе, зависит от pH исходного раствора и расхода Na_2S [3]. Значение pH пульпы после кислотной обработки в случае отношения жидкого к твердому более 1: 1 равно 1-2. Отсюда следует, что для создания нормальных условий флотации требуется применение регуляторов среды (реагенты – нейтрализаторы) для повышения pH пульпы, либо - повышение расхода сернистого натрия. Сернистый натрий как соль сильного основания и слабой кислоты подвергается гидролизу [4].

$Na_2S + H_2O = NaHS + NaOH$;

$NaHS + H_2O = H_2S + NaOH$.

Следствием этого является повышение pH до 11 и более [5]. Но с другой стороны, добавление Na_2S выше определенного предела может привести к депрессии сульфидных минералов.

В соответствии с рисунком 2 - г повышение температуры значительного влияния на извлечение меди не оказывает. Так, при повышении температуры обработки до 60^0С извлечение меди составило 82,43%, что лишь на 4,21% выше значения, достигнутого при комнатной температуре.

Расчетное значение энергии активации процесса составило 5,80 кДж/моль. Расчетный порядок реакции по концентрации серной кислоты равен 0,11.

В фильтратах медь практически не обнаружена; лишь при обработке серной кислотой концентрации 90 г/л в отдельных пробах содержание меди колеблется 0,093-0,16 г/л.

Таким образом, проанализировав результаты проведенных исследований, можно утверждать об эффективности использования приема предварительной кислотной обработки для обогащения труднообогатимых окисленных руд. Соблюдение наиболее приемлемых условий флотации предъявляет следующие требования к процессу обработки руды: Ж:Т в пульпе не должно превышать 1, необходимая концентрация и расход серной кислоты определяются минеральным составом руды, кратковременность обработки.

Источники

1 Наркович И.Я., Печковский В.В. Утилизация и ликвадация отходов в технологии твердых веществ. – Москва: Химия, 1984. - 240 с.
2 Нагуман П.Н. А.с «Способ обогащения окисленной медной руды» № 2009/1282.1 от 26.10.2009 г.
3 Вахромеев С.А. Месторождения полезных ископаемых, их классификация и условия образования.- М.: Госгеолтехиздат, 2011. - 463 с.
4 Нагуман П.Н. Применение анодной обработки для обогащения труднообогатимых окисленных руд//Цветные металлы.- 2009. - №10. - С.11-13
5 Чантурия В. А., Вайсберг Л. А., Козлов А. П. Приоритетные направления исследований в области переработки минерального сырья // Обогащение руд. - 2014. - № 2. - С. 3 - 9.

Изучение влияния подземных горных разработок на ожидаемые сдвижения и деформации земной поверхности

Низаметдинов Ф.К.[1], Бесимбаева О.Г.[1], Хмырова Е.Н.[1], Олейникова Е.А.[2]
([1] КарГТУ, г. Караганда, Казахстан, [2]СГУГиТ, г. Новосибирск, Россия)

В статье рассмотрены вопросы мониторинга состояния земной поверхности на подрабатываемой территории с предрасчетом ожидаемых величин сдвижений и деформаций земной поверхности при отработке угольной лавы.

Ключевые слова: сдвижение и деформации земной поверхности, мульда сдвижения, график оседаний.

Проведение горных выработок влечет за собой изменение напряженного состояния массива горных пород, вызывает деформации и перемещения их в сторону выработанного пространства, что обуславливает возникновение и развитие процесса сдвижения. Захватывающие толщу горных пород и земную поверхность сдвижения и деформации могут оказаться опасными для расположенных на поверхности сооружений, природных и хозяйственных объектов, а также проведенных в толще пород горных выработок.

На шахте имени Т. Кузембаева, Карагандинского угольного бассейна (Казахстан), ведется разработка нескольких угольных пластов, поэтому в зону влияния подземных разработок попадает большая часть шахтного поля.

Для решения производственных задач было определено влияние на земную поверхность отработки угольной лавы 41К10-В по пласту К10, параметры залегания которого следующие: глубина разработки Н = 550 м, угол падения пласта α = 20°, мощность пласта mпл = 4 м, мощность наносов mн = 20 м.

На основании проведенных исследований грунтов и горных пород, принимаются согласно "Правилам охраны..." [1] по Карагандинскому угольному бассейну, следующие углы сдвижения пород: в наносах φ = 45°; по простиранию пласта δ-Δδ = 50° (δ = 70°, Δδ = 20°); в крест простирания пласта γ-Δγ = 50°, β-Δβ = 43° (β = 58°, Δβ = 15°).

На основании исходных данных были построены разрезы для определения зоны влияния подземных разработок на земную поверхность, которые приведены на рисунках 1, 2.

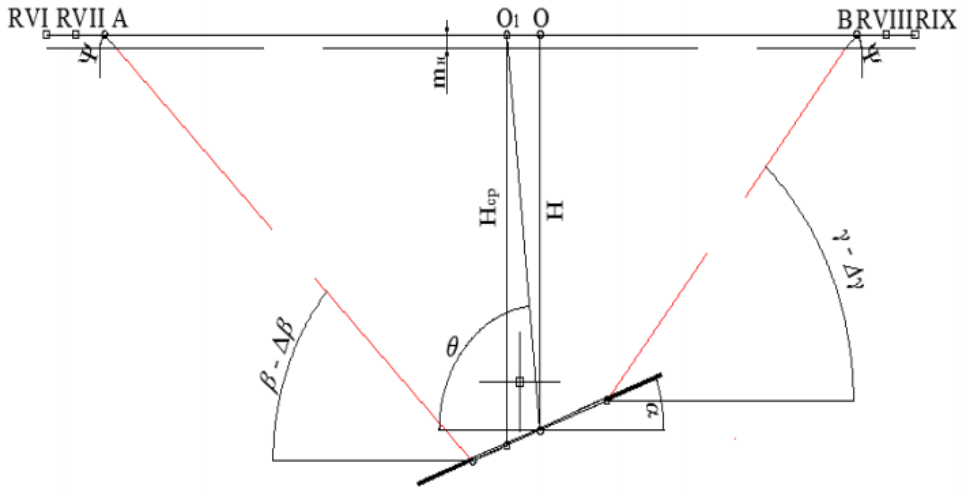


Рисунок 1 – Определение зоны влияния подземных разработок на земную поверхность вкрест простирания пласта К10

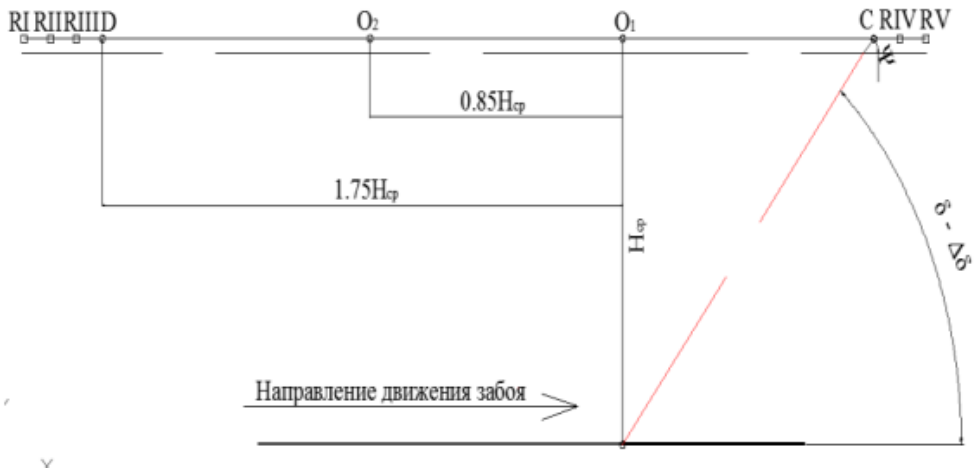


Рисунок 2 – Определение зоны влияния подземных разработок на земную поверхность по простиранию пласта К10

К элементам расчетов, используемых для определения ожидаемых сдвижений и деформации земной поверхности, относятся: граничные углы β0 = 52°, γ0 = 60°, δ0 = 60°; угол максимального оседания θ = 84°; углы полных сдвижений ψ1 = 46°, ψ2 = 66°, ψ3 = 55°; относительные величины сдвижений q0 = 0,85, a0 = 0,3.

На рисунке 3 приведены расчетные схемы для определения ожидаемых сдвижений и деформаций земной поверхности при отработке лавы 41К10-В.

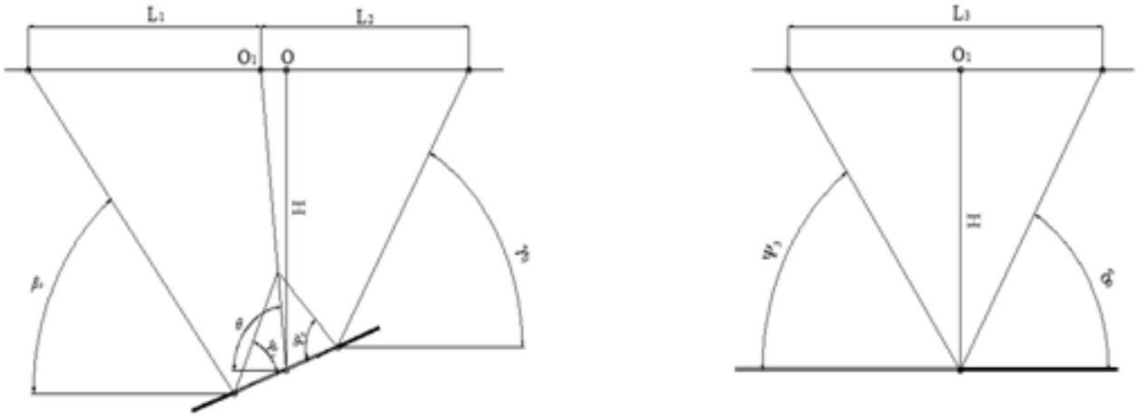


Рисунок 3 – Расчетные схемы для определения ожидаемых сдвижений и деформаций земной поверхности при отработке лавы 41К10-В

Проведены расчёты ожидаемых деформаций по методу типовых кривых, по главным сечениям мульды, на конечную стадию процесса сдвижения.

Расчет ожидаемых сдвижений и деформаций земной поверхности производится согласно [3] в компьютерной программе Excel, по простиранию и вкрест простирания пласта, и включают в себя:

– оседания земной поверхности в точках, расположенных в главном сечении полумульды Z;

– наклоны в главных сечениях полумульды i;

– кривизна в главных сечениях полумульды K;

– горизонтальные сдвижения точек в главных сечениях полумульды ξ;

– относительные горизонтальные деформации в главных сечениях полумульды ε.

Проведенные расчеты показали, что максимальная величина оседания земной поверхности в центре мульды сдвижения составляет 1,2 м, горизонтальных сдвижений по простиранию - 0,62 м, вкрест простирания - 0,41 м. Таким образом, ожидаемая величина деформаций земной поверхности в результате отработки лавы 41К10-В значительная и может оказать негативное влияние на объекты располагаемые на данной территории шахтного поля.

По полученным данным, построены графики оседаний, наклонов, кривизны, горизонтальных сдвижений и относительных горизонтальных деформаций земной поверхности.

Анализ состояния земной поверхности в результате отработки лавы 41К10-В был необходим, так как в зону возможных деформаций, могли попасть объекты инфраструктуры: ЛЭП и автомобильная дорога Караганда-Сарань, которые находятся в непосредственной близости к подрабатываемому участку.

Результаты расчетов, построенные графики оседаний, наклонов, кривизны, горизонтальных сдвижений и относительных горизонтальных деформаций, отражающие состояние земной поверхности при отработке лавы 41К10-В, позволяют сделать следующие выводы: выполнить прогноз развития процесса сдвижения горных пород и земной поверхности во времени и пространстве, сравнить результаты периодических инструментальных наблюдений с предварительными расчетами и разработать мероприятия по устранению причин, способствующих развитию опасных деформаций на земной поверхности.

Источники

1 Правила охраны сооружений и природных объектов от вредного влияния подземных горных разработок на угольных месторождениях. – М.: Недра, 1981. – 288 с.
2 Поклад Г.Г. Сдвижение горных пород и земной поверхности под влиянием горных выработок. Часть I: учебное пособие. – Караганда: КарПТИ, 1984. – 73 с.
3 Поклад Г.Г. Сдвижение горных пород и земной поверхности под влиянием горных выработок. Часть II: учебное пособие. – Караганда: КарПТИ, 1985. – 75 с.

Состояние маркшейдерского дела и геомеханики на горнодобывающих предприятиях

Низаметдинов Ф.К., Низаметдинов Н.Ф., Низаметдинов Р.Ф.
(Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан)

В статье рассматривается состояние маркшейдерских служб горнодобывающих предприятий в республике и качество подготовки маркшейдерских и геотехнических кадров. Особое внимание уделено разработке и внедрению новой образовательной программы в профильной магистратуре: «Инновационные технологии в горно - металлургическом комплексе. Геотехника»

Ключевые слова: горнодобывающие предприятия, лазерные сканирующие технологии, подготовка специалистов, геомеханический мониторинге.

Современный этап развития горнодобывающей промышленности в Республике Казахстан характеризуется техническим перевооружением и увеличением мощностей предприятий, более сложными горно-геологическими условиями эксплуатации месторождений и внедрением инновационных технологий. Одновременно с этим, в маркшейдерии произошли глобальные перемены, связанные с внедрением информационных технологий, новейшего электронного и сканирующего лазерного оборудования и спутниковых технологий. Расширился круг решаемых маркшейдерских вопросов за счет задач геомеханики, которые являются неотъемлемой частью маркшейдерского дела. Для решения новых задач потребуется интеграция маркшейдерской общественности - ученых и практиков с целью определения стратегических направлений развития.

Важным этапом в этом направлении стало создание общественного объединения «Союза маркшейдеров» (октябрь 2011 г.) на базе Карагандинского государственного технического университета (КарГТУ). Целью Союза является объединение усилий маркшейдеров для совместного решения профессиональных задач и содействие повышению эффективности использования природных ресурсов, охране недр и окружающей среды при разработке месторождений полезных ископаемых на основе инновационных достижений и строгого соблюдения национальных интересов и законодательства о недрах Республики Казахстан.

В маркшейдерских отделах горнодобывающих предприятий Казахстана работают свыше 1000 маркшейдеров и маркшейдерских рабочих. В крупных маркшейдерских службах, таких как ТОО «Корпорация Казахмыс» работают 256 человек, АО «ССГПО» - 114 человек, угольный департамент АО «АрселорМиттал Темиртау» - 71 человек, в средних: ТОО «Алтынтау Кокшетау» -15 человек, РУ «Казмарганец» -17 человек, АО «Шубарколькомир» - 20 человек, АО «Жайремский ГОК» - 10 человек, остальные предприятия имеют до 5-6 человек. Все имеют базовое образование по специальности «Маркшейдерское дело» как по пятилетней программе подготовки, так и четырехлетней в рамках специальности «Горное дело». Перечисленные выше маркшейдерские службы оснащены современным оборудованием: электронными тахеометрами, цифровыми нивелирами, глобальными спутниковыми системами (GPS), лазерными рулетками, отдельные имеют 3D сканеры и геоинформационные системами: SURPAC, AutoCAD, GEMS, DATAMINE, MACROMINE. Наличие современного оборудования позволяет маркшейдерской службе вести на качественно новом уровне полевые и камеральные работы с изготовлением планов и разрезов в цифровом виде. Некоторое отставание оснащенности электронными приборами (тахеометрами) наблюдалось на Карагандинских угольных шахтах (АО «АрселорМиттал Темиртау»),

связанное с наличием безопасного их исполнения для работы в горных выработках опасных по газу метана. Однако в 2017 г. данная проблема решена в связи с серийным выпуском электронных тахеометров во взрыво-безопасном исполнении и приобретением для маркшейдерских служб угольных шахт.

Несмотря на имеющиеся успехи маркшейдерских служб, следует обратить внимание на существующие на производстве проблемные вопросы, связанные с творческой переработкой нормативно-правовой базы на основе появившихся новых приборов и инновационных технологий измерений. Это касается, в первую очередь, принятия в новой редакции проектов «Инструкции по производству маркшейдерских работ» и «Правил по обеспечению устойчивости бортов карьеров и угольных разрезов». Назрел вопрос создания новой номенклатуры обеспеченности инструментами маркшейдерских служб горнодобывающих предприятий, обязывающий руководителей предприятий приобретать соответствующую измерительную технику. К тому же, необходимо наделить маркшейдерские службы полномочиями по осуществлению контрольных функций за рациональным использованием недр.

Внедрение в маркшейдерско-геодезическую практику новых электронных приборов потребовало и еще потребует открытия на территории республики нескольких Центров по их сервисному обслуживанию с выдачей соответствующих сертификатов. В настоящее время имеется сервисный Центр при фирме «LeicaGeosystems Казахстан» (г. Алматы). Надеюсь, такой Центр следует открыть в г. Караганде на базе КарГТУ (или ОО «Союзе маркшейдеров»). Предстоит серьезная работа с заводами изготовителями и фирмами по продаже приборов для поставки оборудования по сервисному обслуживанию.

Для быстрейшего распространения лазерных сканирующих технологий в маркшейдерско - геодезическую практику при обеспечении горного дела, строительства и землеустройства потребуется создание ряда Центров по оперативному использованию лазерных технологий. Один из них создан в Караганде при активном участии ОО «Союз маркшейдеров» и фирмы «LeicaGeosystems маркшейдерии Казахстана» на базе кафедры МД и Г, КарГТУ - «Центр лазерного геосканирования». Развитие аэро и космических технологий дистанционного зондирования земли думаю потребует открыть при кафедре специализированной лаборатории «Аэрокосмического зондирования Земли» с привлечением фирм «Алтамира» (Италия и Испания) и Российской компании «Совзонд».

Обработка исходной и текущей информации, а также планирование горных работ на предприятиях осуществляется с использованием программных продуктов: SURPAC, AutoCAD, DATAMINE, GEMCOM, MACROMAINи другие, что требует использование компьютеров с достаточно мощными характеристиками и повышения квалификации маркшейдеров и геодезистов. Возникла острая необходимость в создании Центров повышения квалификации маркшейдеров и геодезистов, желательно при активном и оперативном участии Союза маркшейдеров на базе КарГТУ (г. Караганда) и КазНИТУ (г. Алматы). Программа проведения занятий в этих центрах подготовлена и разослана маркшейдерским службам горнодобывающих предприятий, составлен график проведения занятий, утверждена тематика этих курсов, которая направлена на изучение парка современных электронных приборов и инновационных технологий измерений, а также геоинформационных систем в горно-маркшейдерском деле и геодезии. Кроме того на этих курсах предусматриваются изучение специальных вопросов геомеханических исследований по обоснованию параметров бортов карьеров и систем разработки месторождений полезных ископаемых с разработкой мероприятий по повышению их устойчивости за счет внедрения технологических схем заоткоски, а также инструментального контроля за их состоянием. Подготовлена первая редакция «Инструкции по производству маркшейдерских работ», «Правила по обеспечению

устойчивости откосов уступов и бортов карьеров и отвалов» которые должны пройти обсуждение на предприятиях, а затем должна быть утверждена в органах департамента.

Всем нам известно, что подготовкой маркшейдерских кадров в Казахстане полноценно занимаются две кафедры маркшейдерского дела и геодезии при КарГТУ (г.Караганда) и КазНИТУ (г.Алматы), которые имеют определенные исторические традиции, богатый опыт подготовки специалистов, современную материально-техническую базу и высококвалифицированный кадровый потенциал. Вузы ежегодно выпускают маркшейдеров и геодезистов от 50 до 100 человек. Начата подготовка специалистов через профильную магистратуру «Геотехников» (а сейчас и более «Геомехаников»). Качество подготовки маркшейдеров обеспечиваются наличием современных приборов швейцарского производства: электронных тахеометров и нивелиров, 3D сканеров, глобальных спутниковых систем (GPS), а также программных продуктов CREDO, LISCAT, GEMCOM, CAMAPA, MACROMAIN. Имеются компьютерные классы и научно-исследовательские лаборатории, позволяющие выполнять хоздоговорные работы и госбюджетные темы на проведение научных исследований в области геодезии, маркшейдерии и геомеханики. Реальными заказчиками являются крупные горнодобывающие предприятия: АО «ССГПО», АО «Шубаркольмир», ТОО «Алтынтау Кокшетау», АО «Жайремский ГОК», АО «УД МиталлСтил Темиртау», ТОО «Оркен» и др., а также министерство образования и науки РК. На предприятиях созданы филиалы кафедр для повышения качества подготовки и тесной связи с предприятиями для прохождения студентами производственных практик на рабочих местах. Разработаны учебно-методические комплексы по всем читаемым дисциплинам, изданы монографии, учебники, учебные пособия, готовятся электронные учебники, слайд-лекции и видеолекции. Несмотря на это, в подготовке маркшейдерских и геодезических кадров, имеются проблемные вопросы:

– включение в номенклатуру специальностей бакалавриата: специальность «Маркшейдерское дело» (объективная предпосылка к этому есть, так как в существующем классификаторе имеется магистратура и PhD докторантура);

– обеспечение передовой техникой и технологией маркшейдерско-геодезического направлений; прохождение студентами производственных и преддипломных практик на рабочих местах;

– согласование и утверждение инструкции по производству маркшейдерских работ и правил по геомеханическому обеспечению ведения горных работ;

– прохождение преподавателями кафедр стажировок на горнодобывающих предприятиях и повышение квалификации в передовых вузах республики, ближнего и дальнего зарубежья.

Масштабы современного горнодобывающего производства и их более 50 средних и крупных месторождений требуют углубленного изучения и постоянного инструментального контроля (мониторинга) за происходящими в горном массиве геомеханическими процессами, вызванными нарушением равновесия в земной коре.

В процессе разработке месторождений полезных ископаемых особое внимание должно уделяться безопасной и рациональной разработке месторождений полезных ископаемых. Это связано, в первую очередь, с подготовкой специалистов «Геотехников», отвечающих за правильную геомеханическую оценку состояния горного массива, во – вторых, внедрением прогрессивных технологических решений при добыче полезных ископаемых и, в третьих, использованием автоматизированных систем управления производственным процессом добычи.

Для этого разработана новая образовательная программа в профильной магистратуре «Инновационные технологии в горно – металлургическом комплексе: Геотехника», включающая современные дисциплины, направленные на изучение физических процессов, происходящих в земной коре, механики горных пород,

геомеханическое сопровождение ведения горных работ при открытой и подземной разработке с мониторингом, организация научных исследований, геоинформационные системы в горном деле, управление устойчивостью массива, рекомендации и аудит. Модульные программы и рабочие учебные планы согласованы с ведущими высшими учебными (научными) университетами (институтами) мира: Мичиганским технологическим университетом (США), Технологическим университетом Клаусталь и Высшей школой прикладных наук им.Бойта (Германия), Высшей горной школой – Техническим университетом Острава (Чехия), Институтом горного дела (ИГД) им.Чинакала СО РАН (Россия, Новосибирск).

Центром подготовки уникальных специалистов «Геотехников» стал Карагандинский государственный технический университет на базе кафедры маркшейдерское дело и геодезии (МД и Г) имени чл.корр НАН РК Попова И.И. и разработки месторождений полезных ископаемых (РМПИ) имени академика НАН РК Сагинова А.С., признанных научных школ в области геомеханики, маркшейдерии и горного дела. Этот факт позволил успешно осуществить плановый набор в профильную магистратуру на образовательную программу «Геотехника» в течении 2 – лет, начиная с 2006 г. в количестве 50-60 человек. Уникальность набора заключается в поступлении соискателей (2/3) в основном инженерно – технических работников крупных горнодобывающих предприятий Казахстана, таких как: ТОО «Корпорация Казахмыс», АО «АрселорМиттал Темиртау», АО «ССГПО», АО «Шубаркольмир», ТОО «АлтынтауКокчетау», АО «АК Алтыналмас», АО «Алтайполиметалл» и др.

Чтение лекций осуществляли ведущие профессора кафедр МД и Г и РМПИ (Низаметдинов Ф.К., Ожигин С.Г., Долгоносов В.Н., Сабденбекұлы Ө. , Әлиманов К.К., Исабек Т.К., Демин В.Ф.), которые прошли повышение квалификации в ведущих мировых вузах и институтах. За время обучения они прослушали курсы лекционных и практических занятий по инновационным технологиям мониторинга состояния объектов строительного и горного производства. Посещены научные лаборатории, изучены новые лазерно – цифровые приборы и технологии, методы определения физико – механических свойств горных пород и оценка устойчивости состояния горного массива.

Кроме этого, в обучении магистрантов принимали участие зарубежные ученые, в рамках подписанных соглашений, такие как Левин Е. (США), Резник Б.Е. (Германия), Барышников В.Д. и Мансуров В.А. (Россия), которые оказывали консультационные услуги по созданию и экспертизе модульной образовательной программы организации учебного процесса, а также прочитали специализированные курсы лекций: в области контроля состояния знаний и сооружений на основе использования деформационных датчиков, фотограмметрические измерения с помощью компьютерного зрения, современные методы экспериментальных исследований напряженно – деформированного состояния массива горных пород и геомеханический мониторинг процессов в массиве горных пород.

Для закрепления полученных теоретических знаний и изучения новых в области исследования состояния горного массива магистранты прошли десятидневную стажировку в научно – исследовательских институтах зарубежных стран Германии и России, а также в республике.

Магистрантами совместно с научными руководителями выбраны интересные темы магистерских диссертаций, направленные на геомеханические исследования состояния бортов карьеров и горного массива рудников, ведущих разработку месторождений полезных ископаемых на горнодобывающих предприятиях Казахстана. В январе 2018 г. был осуществлен первый выпуск магистров наук техники и технологий в количестве 35 человек. Защита магистерских проектов показаны повышенную успеваемость 92% (А-) и тесную связь выпускников с горнодобывающими предприятиями. Своевременность подготовки специалистов –

геотехников (геомехаников) по программе ГПИИР - 2 связана с открытием на многих горных предприятиях геотехнических служб, к ним относятся следующие горнодобывающие предприятия: ТОО «Корпарация Казахмыс», АО «АрселорМиттал Темиртау», АО «Жайремский ГОК», АО «Алтынтау Кокшетау», АО «ССГПО» и др.

Вхождения маркшейдеров Казахстана в состав международного маркшейдерского сообщества (ISM) позволяет оперативно получать современную – цифровую информацию о перспективных приборах и цифровых технологиях измерений. Членами президиума ISM от Казахстана является проф. Низаметдинов Ф.К., проф. Касымханова Г.М. и доц. Низаметдинов Н.Ф., которые активно участвуют в работе президиума ISM, прошедшие в Норвегии (2017г.) и Узбекистане г.Ташкенте (2018г.). Основная деятельность Союза Маркшейдеров РК направлена на проведение ежегодных Маркшейдерских форумов в г.Караганде (КарГТУ) и г.Алматы (КазНИТУ им.Сатпаева К.И.), где идут дебаты о роли и месте маркшейдерских и геодезических служб при создании Цифрового Казахстана. На наш взгляд, это уникальная площадка оказание быстрейшего получения цифровых моделей сооружений при использовании лазерных приборов: сканеров, тахеометров с функцией сканирования и других технологий. Вторая задача – это создание нормативно-правовой базы данных в виде инструкций и методических указаний.

Мы с Вами находимся на пороге интенсивной цифровизации, но при этом не следует забывать о наших традициях и мудрых учителях. В апреле 2019г. исполняется 100-лет со дня рождения нашему учителю чл.-корр. НАН РК Попову И.И. именем которого названа кафедра маркшейдерского дела и геодезии в Карагандинском государственном техническом университете, а также активное участие в проведении в сентябре месяце 2019г. Международного Маркшейдерского Конгресса в России (г.Иркутск).

Источники

1 Низаметдинов Ф.К., Ожигин С.Г., Низаметдинов Р.Ф., Ожигина С.Б., Низаметдинов Н.Ф., Хмырова Е.Н. Состояние и перспективы развития геомеханического обеспечения открытых горных работ. XV International ISM Congress 2013 (International Society for Mine Surveying), September 16-20, Eurogress Aachen in conjunction with the German Mine Surveyor Association (Deutscher Markscheider-Verein e.V. - DMV), Proceedings Volume 1, p. 338-349 с.

2 Низаметдинова Ф.К. «Управление устойчивостью техногенных горных сооружений» Монография, Караганда: Изд-во *Российско-Казахстанского университета*, 2014.- 657 с.

3 «Состояние и перспективы развития маркшейдерского дела и геомеханики в казахстане», журнал «Горный вестник Узбекистана», 2018.- с.17-20 , авторы: Низаметдинов Ф.К., Низаметдинов Н.Ф.

Автоматизированная система расчета схем электроснабжения добычных участков угольных шахт

Паршина Г.И., Фешин Б.Н.
(Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан)

Предлагается автоматизированная система проектирования и расчета схем электроснабжения добычных участков угольных шахт. Система обеспечивает точность расчета, позволяет осуществлять прогнозирование состояния схем электроснабжения добычных участков угольных шахт. Применение системы позволяет снизить риск принятия неверных решений при расчёте схем электроснабжения.

Ключевые слова: угольная шахта, система электроснабжения, добычной участок, расчет схем электроснабжения, автоматизированная система.

Качественная работа угольных шахт достигается многими факторами, среди которых не последнее место занимают надежность и эффективность эксплуатации электротехнических комплексов добычных участков. Сбои при работе электротехнических комплексов могут являться причиной аварий происходящих на шахтах угольного бассейна [1].

Электротехнические комплексы добычных участков угольных шахт – это множество машин и механизмов распределяющих, потребляющих и управляющих потоком электрической энергии, используемой горными машинами. Эффективность и безопасность работы электротехнических комплексов определяется состоянием схем электроснабжения добычных участков угольных шахт. В свою очередь состояние схем определяется точностью расчетов в пределах регламентированных алгоритмов и допусков, и зависит от квалификации и уровня подготовки электротехнических специалистов добычного участка, и отделов главных энергетиков угольных шахт [1].

Основные требования к электротехническому оборудованию, его расстановке, структуре схем электроснабжения, регламентированы действующими в настоящее время правилами обеспечения промышленной безопасности для угольных шахт [2-3].

Анализ систем электроснабжения добычных участков угольных шахт и регламентирующих документов показал, что системы шахтного электроснабжения существенно отличаются от систем общепромышленного электроснабжения.

Основной отличительной особенностью шахтного электроснабжения является подвижный характер проведения горных работ. По мере продвижения очистного забоя должна изменяться схема расстановки электротехнического оборудования, что влечет за собой необходимость изменения расчетов схем электроснабжения. Процедура перерасчета схем электроснабжения добычных участков угольных шахт осуществляется примерно 1 раз в месяц. Расчеты проводятся специалистами отдела главного энергетика и утверждаются главным энергетиком шахты. Порядок проведения расчетов и их утверждение является строго регламентированной процедурой, за нарушение которой несут ответственность подписавшие расчет юридические лица.

Кроме того, системы шахтного электроснабжения характеризуются тем, что они не могут одновременно обслуживать все электротехнические установки в момент пуска, поэтому существует регламентируемая технология запуска электроприемников и технология расчета схем электроснабжения. Данные технологии подробно рассмотрены в трудах таких ученых как Озерной М.И., Шуцкий В.И., Дзюбан В.С., Беккер Р.Г. и др., и характеризуется тем, что при регламентированном порядке запуска электроприемников горно-шахтных машин подбор пускозащитного электрооборудования осуществляется с некоторым запасом по току и мощности.

Поэтому при разработке автоматизированной системы расчета схем электроснабжения, необходимо было учитывать особенности подземного электроснабжения:

– подвижный характер горных работ;

– стохастический характер внешней среды;

– зависимость схем электроснабжения от горно-геологических условий добычного участка;

– применение электротехнического оборудования на напряжение больше 1000 В;

– регламентированный порядок расчета и утверждения схем электроснабжения добычных участков угольных шахт;

– влияние вариативности расчета схем электроснабжения на безопасность и качество работы добычного участка.

Основные компоненты базы данных были разработаны на основе проведенного анализа базы знаний, необходимой для проектирования схем электроснабжения добычных участков, и с учетом всех выявленных особенностей. На рисунке 1 представлены фрагменты базы знаний автоматизированной системы.

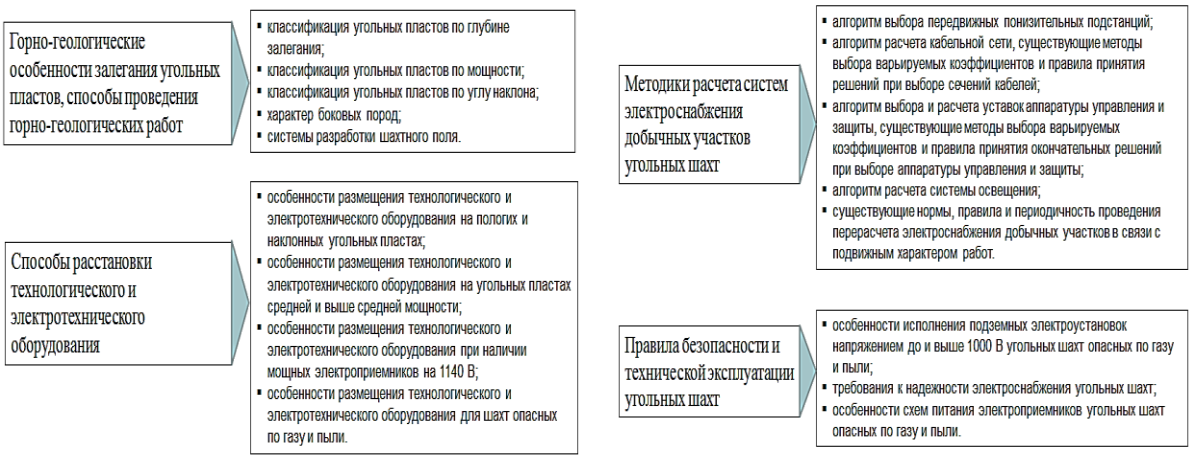


Рисунок 1 – Компоненты базы данных автоматизированной системы расчета схем электроснабжения добычных участков угольных шахт

База данных автоматизированной системы расчета схем электроснабжения включает справочную и расчетную информацию по электротехническим устройствам, силовой аппаратуре, аппаратуре управления и защиты, и содержит все регламентированные коэффициенты и расчетные данные, необходимые для формирования регламентированных результирующих документов (рисунок 2) [4].

Алгоритмы расчета автоматизированной системы для отдельных элементов электрических схем электроснабжения добычного участка: силового оборудования, кабельной сети, аппаратуры управления и защиты и др., – а так же общий алгоритм расчета схем электроснабжения добычных участков угольных шахт разработаны на основе анализа регламентируемых документов, литературных источников, методик расчета схем электроснабжения, применяемых на шахтах УД «АрселорМиттал Темиртау» [5].

Фрагменты работы программного обеспечения автоматизированной системы расчета схем электроснабжения (автоматизированное рабочее место горного инженера-электрика) представлены на рисунке 3.

По результатам расчета схем электроснабжения добычных участков угольных шахты в автоматизированной системе формируются регламентируемые выходные документы – схемы электроснабжения для всех групп электроприемников и

результирующие таблицы с расчетными характеристиками элементов схем электроснабжения (рисунок 4).

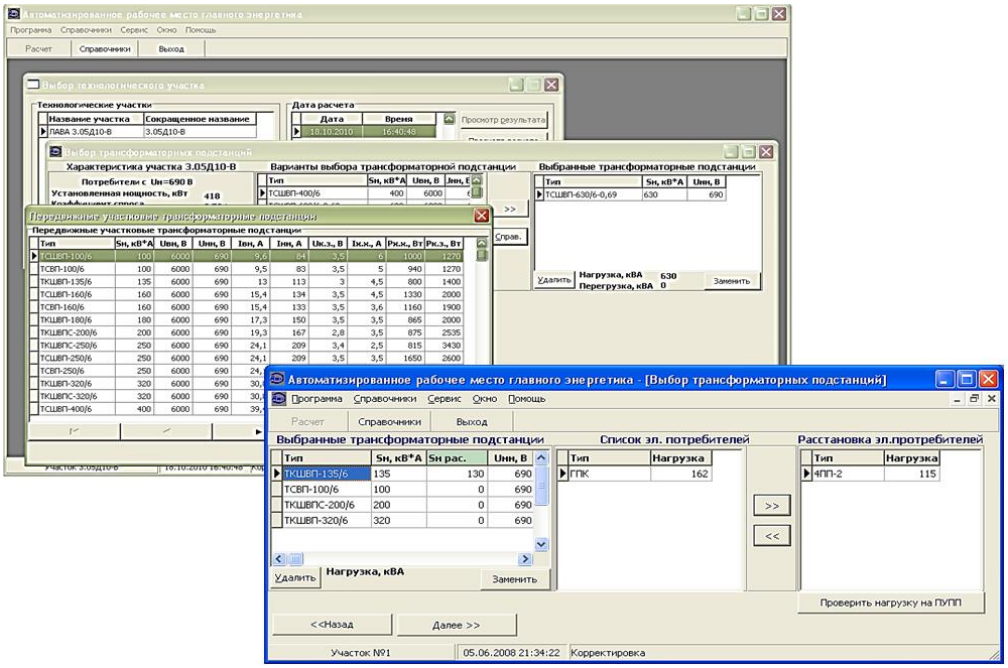


Рисунок 2 – Программное обеспечение автоматизированной системы расчета схем электроснабжения добычных участков угольных шахт

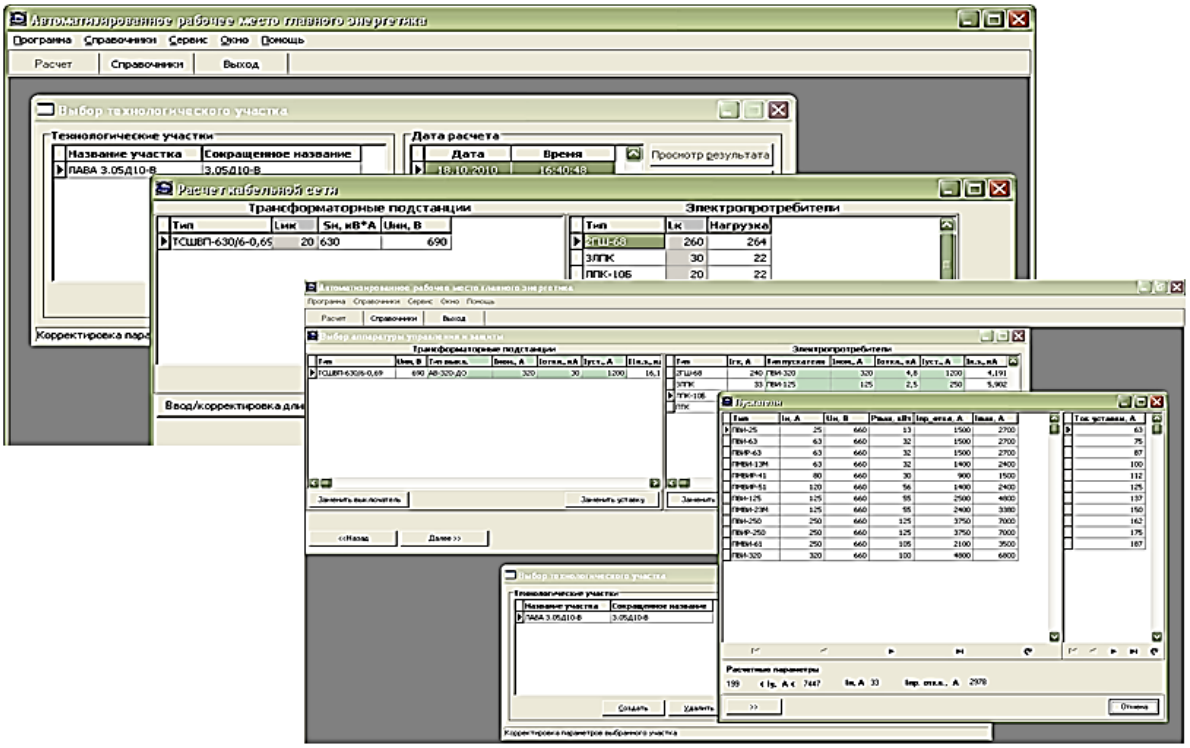
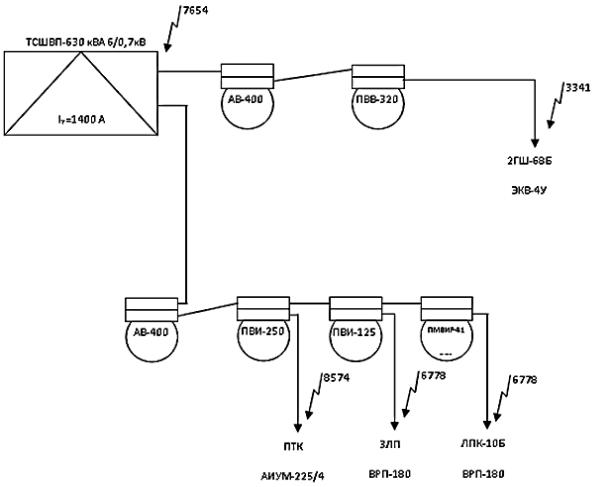


Рисунок 3 – Программное обеспечение автоматизированной системы расчета схем электроснабжения добычных участков угольных шахт

Схема электроснабжения первой группе токоприёмников



Технические характеристики электроприёмников

П/п	Наименование эл.приёмника	Кол-во эл.двиг, шт.	Тип эл.двиг.	$P_н$, кВт	Сумма $P_н$, кВт	$I_к$, ном. ток, А	Сумма ном. токов, А	Пуско в ток эл.двигат., $I_п$, А	Коэф. полез. действия к.п.д., %	Cos φ
1.	2ГШ-68Б	2	ЭКВ-4У	140	280	159	318	1000	91,5	0,89
2.	ПТК	2	АИУМ 225М4	55	110	62	124	378,2	93	0,9
3.	ЛПК-10Б	1	ВРП-180М4	22	22	33	33	198	91,5	0,89
4.	ЗЛП	1	ВРП-180М4	22	22	33	33	198	91,5	0,89
	ИТОГО:				434		508			

Технические характеристики трансформаторной подстанции

Тип КТП	$S_{НОМ}$, кВА	Напряжение, В		Номинальный ток, А		$U_{К.З.}$, %	Потери, Вт	
		ВН	НН	ВН	НН		$P_{Х.Х.}$	$P_{К.З.}$
ТСШВП 630	6300	6000	690	61	527	3,5	2680	4700

Технические характеристики кабельной сети

Наименование электроприёмников	Марка и сечение кабеля	Длительно-допустимый (по нагреву) ток кабеля, $I_{доп}$, А	Номинальный ток электродвигателя $I_Н$, А	Длина кабеля, м
2ГШ-68Б	КГЭШЗ*95+1*10+3*6	347	159	260
ПТК	КГЭШЗ*70+1*10+3*4	247	62	30
ЛПК-10	КГЭШЗ*16+1*10+3*4	114	33	20
ЗЛП	КГЭШЗ*16+1*10+3*4	114	33	20

Рисунок 4 – Схемы электроснабжения и результирующие таблицы с расчетными характеристиками

С помощью данной системы хорошо подготовленный электрик сможет быстро и качественно рассчитать оптимальную систему запуска оборудования при недостаточной мощности трансформаторной подстанции.

Программное обеспечение так же позволяет осуществлять многовариантный расчет на этапе проектирования схемы электроснабжения добычных участков угольных шахт при различных вариантах расстановки технологического, электротехнического, силового оборудования, аппаратуры управления и защиты, перерасчет схем электроснабжения, при возникновении штатных (подвижение забоя) и нештатных (выход из строя электротехнического оборудования) ситуаций в процессе его работы, и составлять прогнозы состояния схем электроснабжения, при изменении параметров электрической сети добычного участка.

Например, на рисунке 5 представлены графические зависимости, построенные с помощью автоматизированной системы, по которым можно оценить диапазон допустимых токов уставки в зависимости от изменения длины магистрального кабеля. Представленные графические зависимости позволяют на этапе проектирования (расчета) схем электроснабжения добычных участков угольных шахт проанализировать, как будут изменяться схема электроснабжения, при изменении длины магистрального кабеля и определить контрольные точки для проведения перерасчета схемы электроснабжения при изменении данного параметра сети электроснабжения добычного участка.

Выводы

Таким образом, автоматизированная система расчета схем электроснабжения добычных участков угольных шахт обеспечивает:

– хранение, поиск и обновление информационных характеристик электротехнических комплексов добычных участков угольных шахт;

– точность и своевременность расчетов, сокращение трудоемкости и времени расчетов;

– проведение многовариантного расчета с возможностью прогнозирования состояния схем электроснабжения добычных участков угольных шахт при изменении схемы расстановки оборудования или его замене;

– снижение риска принятия неверных решений при расчете схем электроснабжения добычных участков угольных шахт.

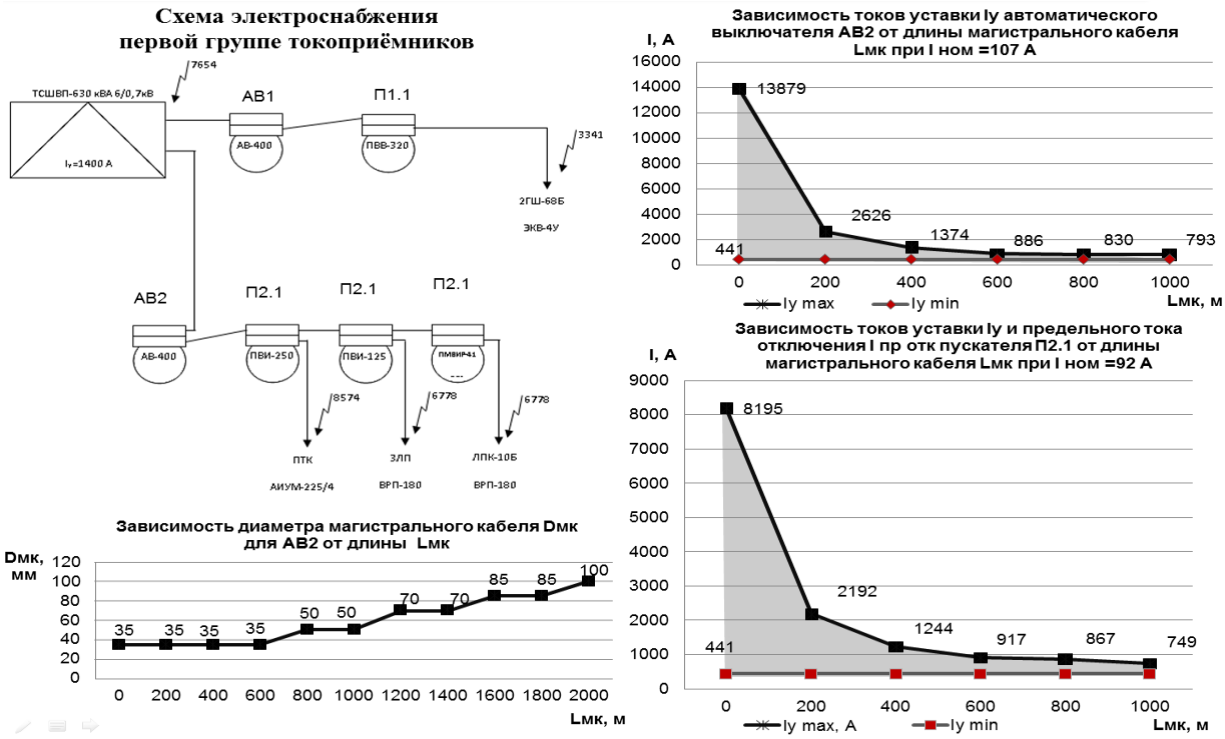


Рисунок 5 – Графические зависимости анализа параметров электрической сети схем электроснабжения добычных участков угольных шахт

Источники

1 Паршина Г.И., Фешин Б.Н. Обеспечение эффективной эксплуатации электротехнических комплексов добычных участков угольных шахт. – Алматы: Гига Трейд, 2011. – 150 с.

2 Правила обеспечения промышленной безопасности для опасных производственных объектов угольных шахт: утв. Приказом Министра по инвестициям и развитию Республики Казахстан: от 30 декабря 2014 года № 351. Астана. – 229 с.

3 Правила обеспечения промышленной безопасности для опасных производственных объектов, ведущих горные и геологоразведочные работы: утв. Приказом Министра по инвестициям и развитию Республики Казахстан: от 30 декабря 2014 года №352. Астана. – 582 с.

4 Parshina G., Feshin B. The system for designing stope face power supply and coal mine electrical services staff knowledge control // 2016 2nd International Conference on Industrial Engineering, Applications and Manufacturing. – Chelyabinsk, 2016. – P. 1-4 // ieeexplore.ieee.org. 19.03.2019.Паршина Г.И. Оптимизация режимов эксплуатации электротехнических комплексов добычных участков угольных шахт: дисс. … PhD: 6М071800 – «Электроэнергетика». – Караганда: КарГТУ, 2018. – 152 с.

5 Расчет схем электроснабжения шахт. – Караганда: УД АО Испат-Кармет, 2005-2018 гг.

Оценка работоспособности методов расчета технологического баланса и получения технологических обогатительных характеристик руд в условиях работы Акжалской обогатительной фабрики СП ТОО «NOVA-ЦИНК»

***Петрович С.И.*[1], *Файзулин М.А.*[2], *Стукалова Н.Г.*[3]**

([1]г. Санкт-Петербург, Россия, [2] Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ИГД им. Д.А. Кунаева», г. Алматы, Казахстан, [3]РГП «НЦ КПМС РК», г. Алматы, Казахстан)

В статье предлагается решение задачи получения приближенной к реальной действительности картины движения минерального сырья в процессе его переработки на обогатительной фабрике. Установление на этой базе объективных технологических обогатительных характеристик для руд различных поставщиков.

Ключевые слова: технологический баланс, технологические обогатительные характеристики, извлечение, концентрат.

На горно-обогатительном комплексе СП ТОО «NOVA-ЦИНК» на Акжалскую обогатительную фабрику (ОФ) завозится свинцово-цинковая руда с единственного карьера. Состав руды может изменяться по своему минеральному составу только при резком перемещении горных работ в границах карьера, поэтому длительное время поступающая на ОФ руда практически является однотипной. Основными товарными металлами считаются свинец и цинк, из которых соответственно получают свинцовый и цинковый концентрат.

Схема обогащения на ОФ настроена таким образом, что в большинстве случаев переработка условно бедного сырья, представляющего собой обогащенную рудную массу, поступающую в обогатительный передел из цеха тяжелых суспензий, и условно богатого сырья (руда из карьера) осуществляется в смешанном виде.

Анализ технологической схемы переработки руды позволил сделать вывод о том, что задержка рудных масс в виде некоторого незавершенного производства от начала ее поступления в обогатительный процесс до получения продуктов переработки происходит лишь в самой технологической цепочке переработки. В общем виде схема для расчета технологического баланса представлена на рисунке 1.

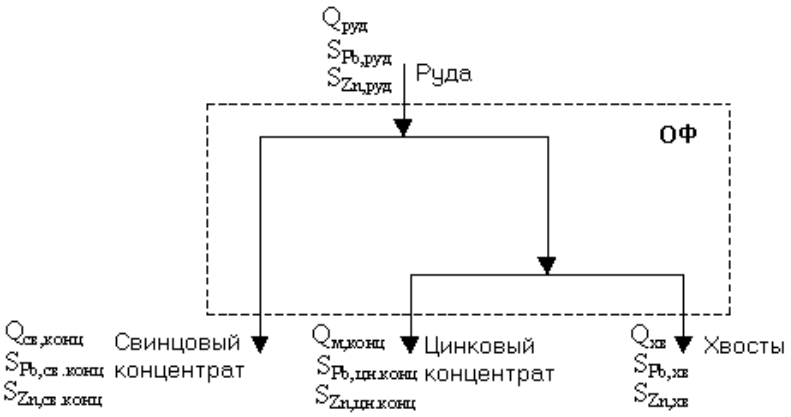


Рисунок 1 – Схема для расчета в каждой смене технологического баланса перерабатываемой рудной массы и содержащихся в ней товарных металлов (Pb, Zn)

В соответствии с представленной схемой невязки в балансе металлов (свинца, цинка) на входе и выходе технологической схемы для каждой смены могут быть подсчитаны по следующей формуле:

$$\Delta_m = (Q_{руд} \cdot S_{m,руд} - \sum_{k=1}^{K}(Q_{k,конц} \cdot S_{m,k,конц}) - Q_{хв} \cdot S_{m,хв})/100, \qquad m = \overline{1, M}, \qquad (1)$$

где:
M – общее количество металлов, для которых подсчитывается невязка;
m – текущий номер металла;
K – общее количество получаемых концентратов;
k – текущий номер концентрата;
$Q_{руд}$ – замеренная масса руды, поступившая в переработку в текущую смену, т;
$S_{m,руд}$ – измеренное содержание m-го металла в руде, %;
$Q_{k,конц}$ – замеренная масса k-го концентрата, полученного в текущую смену,т;
$S_{m,k,конц}$ – измеренное содержание m-го металла в k-ом концентрате, %;
$Q_{хв}$ – рассчитанная масса хвостов, т;
$S_{m,хв}$ – измеренное содержание m-го металла в хвостах, %.

В таблице 1 приведены сменные результаты работы ОФ СП ТОО «NOVA-ЦИНК» по замеренным данным без увязки баланса для нескольких смен на отрезке 01.07 – 09.07 расчетного года.

Таблица 1 – Замеренные данные по продуктам переработки руды на ОФ СП ТОО «NOVA-ЦИНК»

Дата	Смена	Масса перераб руды,т	Содержание в руде, %		Свинцовый концентрат			Цинковый концентрат			Хвосты	
			Pb	Zn	Сод. Pb,%	Сод. Zn,%	Масса конц.,т	Сод. Pb,%	Сод. Zn,%	Масса конц.,т	Сод. Pb,%	Сод. Zn,%
01.07	1	973	0,36	4,81	59,90	15,14	7,030	0,54	53,68	75,348	0,06	0,34
01.07	2	912	0,42	4,20	58,34	15,20	6,784	0,36	54,93	67,522	0,04	0,66
01.07	3	948	0,58	5,32	60,29	11,14	6,764	0,30	55,72	68,159	0,08	0,35
02.07	1	957	0,57	4,41	61,34	11,78	7,209	0,65	58,07	82,446	0,06	0,36
02.07	2	985	0,38	5,98	64,81	12,87	3,916	1,02	56,91	106,743	0,04	0,56
02.07	3	1003	0,48	3,22	58,43	9,86	2,314	1,85	54,29	60,465	0,06	0,58
03.07	1	942	0,28	4,95	62,01	6,85	2,314	0,69	55,74	88,248	0,04	0,29
03.07	2	950	0,30	5,95	49,31	12,60	8,010	0,10	57,10	101,647	0,04	0,21
03.07	3	980	0,24	4,10	61,14	15,61	8,188	0,30	56,92	71,617	0,04	0,27
04.07	1	1000	0,44	6,28	43,92	6,58	3,827	0,16	54,71	107,144	0,04	0,20
04.07	2	952	0,66	3,90	56,70	6,85	3,827	1,11	55,11	77,168	0,06	0,18
04.07	3	1008	0,88	5,00	64,31	7,39	2,670	2,68	48,57	78,442	0,18	0,85
05.07	1	956	0,50	2,77	60,30	3,83	2,136	4,36	51,95	33,124	0,22	0,61
05.07	2	805	0,46	2,28	68,84	7,12	3,026	4,09	51,66	29,120	0,14	0,41
05.07	3	939	0,24	2,15	63,84	11,78	3,382	0,94	47,18	31,577	0,06	0,25
06.07	1	960	0,61	5,91	64,72	8,77	5,587	0,61	49,85	72,982	0,08	0,27
06.07	2	954	0,64	6,34	57,91	13,69	11,392	0,26	58,39	94,094	0,04	0,80
06.07	3	988	0,22	2,74	61,29	21,10	10,324	0,20	58,26	65,793	0,06	0,21
07.07	1	993	0,18	5,71	46,80	8,10	6,408	0,14	56,89	58,877	0,04	0,15
07.07	2	1000	0,32	6,12	58,27	11,04	10,146	0,12	58,43	120,575	0,04	0,20
07.07	3	980	0,34	4,02	57,94	13,49	4,895	0,78	57,55	84,077	0,04	0,24
08.07	1	976	0,18	3,47	58,92	4,17	1,424	1,19	54,32	65,247	0,08	0,21
08.07	2	990	0,18	2,44	60,28	5,88	3,560	1,43	55,04	45,591	0,06	0,22
08.07	3	979	0,22	2,99	61,61	8,34	3,115	0,73	55,77	49,777	0,04	0,15
09.07	1	726	0,30	6,47	58,14	5,64	3,115	1,30	53,05	67,613	0,06	0,14

Используя формулу (1) и представленные исходные данные из таблицы 1, можно рассчитать значения невязок баланса по свинцу и цинку, содержащихся в исходном сырье и в продуктах переработки (таблица 2).

Таблица 2 – Значения невязок баланса между показателями входного и выходных продуктов

Дата	Смена	Значения невязок баланса			
		По свинцу		По цинку	
		Масса,т	Процент	Масса,т	Процент
01.07	1	-1,649	-47,088	2,262	4,833
01.07	2	-0,705	-18,419	-5,345	-13,956
01.07	3	0,517	9,410	8,646	17,143
02.07	1	-0,023	-0,429	-9,644	-22,852
02.07	2	-0,233	-6,237	-7,244	-12,299
02.07	3	1,779	36,964	-6,211	-19,232
03.07	1	0,253	9,599	-5,188	-11,126
03.07	2	-1,537	-53,947	-4,289	-7,588
03.07	3	-3,229	-137,291	-4,293	-10,684
04.07	1	2,192	49,821	2,151	3,426
04.07	2	2,734	43,514	-7,229	-19,471
04.07	3	3,382	38,134	4,224	8,382
05.07	1	0,022	0,463	3,574	13,500
05.07	2	-0,653	-17,637	-0,073	-0,400
05.07	3	-0,744	-33,045	2,631	13,036
06.07	1	1,089	18,609	17,484	30,817
06.07	2	-1,075	-17,615	-2,805	-4,638
06.07	3	-4,832	-222,336	-15,353	-56,713
07.07	1	-1,665	-93,155	21,294	37,556
07.07	2	-3,204	-100,14	-12,110	-19,788
07.07	3	-0,516	-15,497	-11,789	-29,924
08.07	1	-0,586	-33,363	-3,543	-10,464
08.07	2	-1,580	-88,688	-3,216	-13,315
08.07	3	-0,499	-23,176	-0,137	-0,469
09.07	1	-0,905	-41,560	10,010	21,311

Как видно из данных таблицы 2, невязка по металлам в продуктах переработки достигает нескольких десятков и даже в отдельные смены нескольких сотен процентов. При такой величине невязок невозможно произвести объективную оценку работы ОФ в каждую смену. Так на рисунках 2 и 3 для отдельных смен по данным работы ОФ в июле – сентябре расчетного года представлены рассчитанные без увязки технологического баланса соответственно изменения извлекаемой массы свинца в свинцовый концентрат и массы цинка в цинковый концентрат из 1000 т перерабатываемой руды в зависимости от содержания указанных металлов в ней.

Как видно из рисунков 2 и 3, по имеющейся информации о несбалансированных показателях, отображающих функционирование технологической схемы разделительного процесса в некоторый промежуток времени, нельзя произвести качественный анализ работы ОФ, сделать объективное заключение о наличии каких-то закономерностей в обогащении сырья и установить ТОХ руд, поступающих в переработку.

Для реализации задачи по автоматизированному расчету баланса металлов применительно к технологической схеме Акжальской ОФ на основе разработанных авторами математической модели с некоторой модификацией был разработан комплекс компьютерных программ, который был опробован в реальных производственных условиях работы ОФ СП ТОО «NOVA-ЦИНК» на отрезке июль – сентябрь расчетного года.

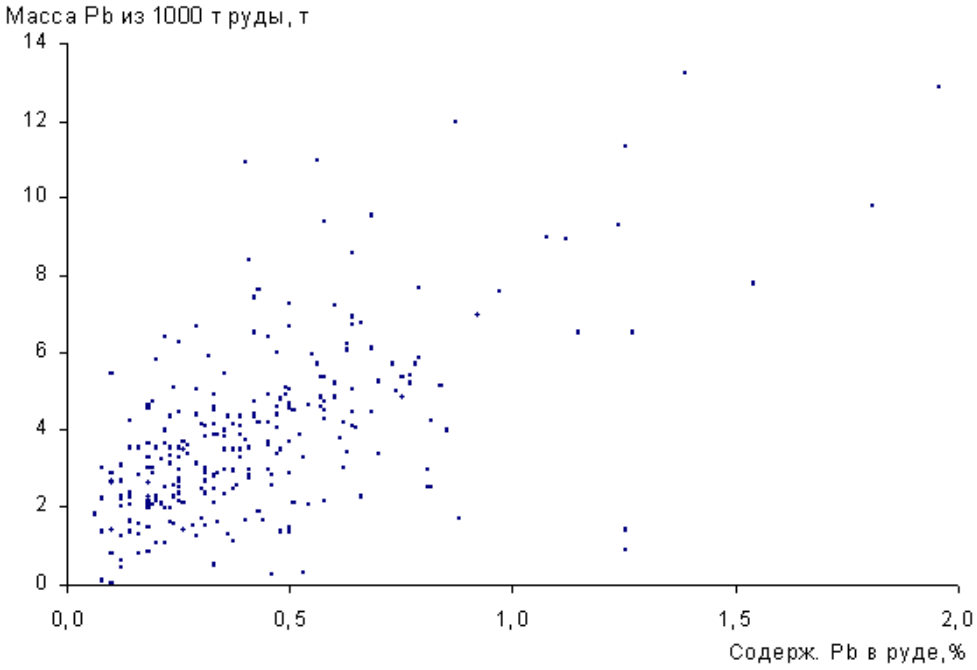


Рисунок 2 – Отображение по несбалансированным данным работы ОФ изменения извлекаемой массы свинца в свинцовый концентрат из 1000 т руды в зависимости от содержания его в исходном сырье (июль – сентябрь расчетного года)

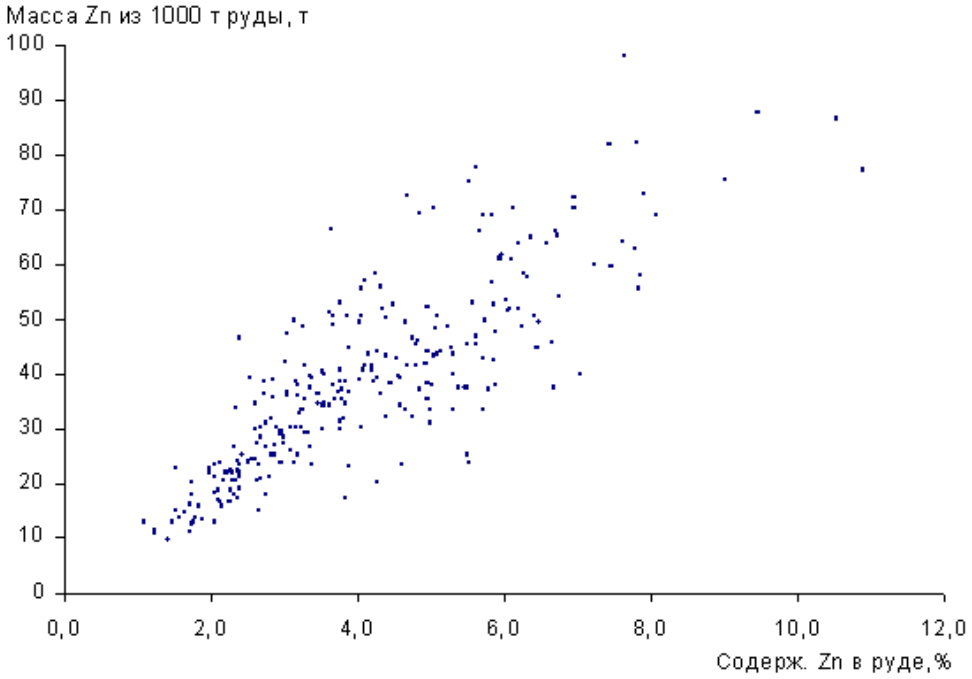


Рисунок 3 – Отображение по несбалансированным данным работы ОФ изменения извлекаемой массы цинка в цинковый концентрат из 1000 т руды в зависимости от содержания его в исходном сырье (июль – сентябрь расчетного года)

Полученные после расчета технологического баланса значения извлекаемой массы свинца в свинцовый концентрат и массы цинка в цинковый концентрат из 1000 т перерабатываемой руды в зависимости от содержаний указанных металлов в ней представлены на рисунках 4 и 5.

В отличие от рисунков 2 и 3 расположение точек на приведенных графических рисунках 4 и 5 указывает на наличие между извлекаемой массой металла в одноименный концентрат при переработке 1000 т рудной массы и содержанием металла в ней достаточно четкой зависимости. Получение такой упорядоченной картины распределения точек на графике уже говорит о правильно выбранном подходе в расчете технологического баланса металлов в продуктах обогащения и верном решении сформированной математической модели.

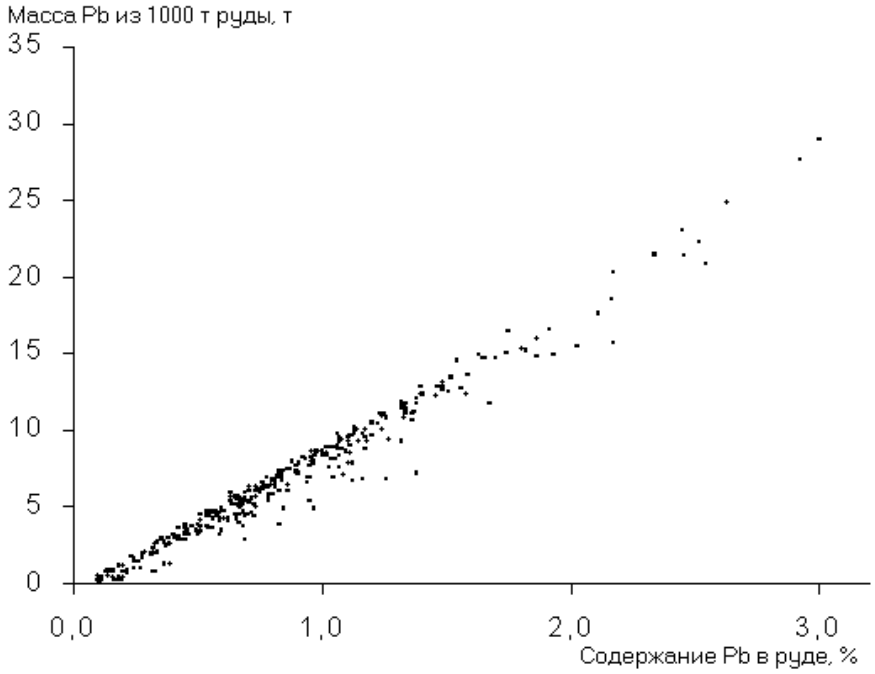


Рисунок 4 – Зависимость извлекаемой массы свинца в свинцовый концентрат из 1000 т руды, получаемая после расчета технологического баланса (июль – сентябрь расчетного года)

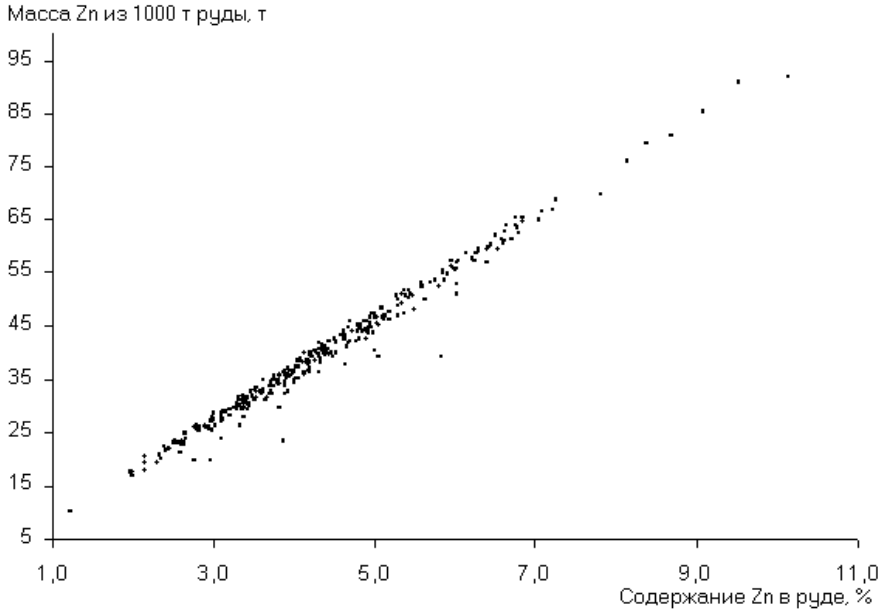


Рисунок 5 – Зависимость извлекаемой массы цинка в цинковый концентрат из 1000 т руды, получаемая после расчета технологического баланса (июль – сентябрь расчетного года)

Таким образом, по полученной информации, увязанной в технологическом балансе, можно объективно оценивать показатели работы ОФ в каждую смену и устанавливать зависимости применительно ко всем продуктам технологической схемы, максимально отображающие особенности переработки конкретных руд в реальных производственных условиях.

Разработанная методика и комплекс компьютерных программ по установлению ТОХ применительно к технологической обогатительной цепочке ОФ СП ТОО «NOVA-ЦИНК» также были испытаны в промышленных условиях за тот же расчетный период. В качестве исходной информации для расчета зависимостей ТОХ были использованы сменные показатели работы ОФ, полученные в ходе решения задачи расчета технологического баланса.

В результате работы данного комплекса были получены следующие зависимости:

– извлекаемая масса свинца в свинцовый концентрат при переработке 1000т руды в зависимости от содержания его в исходном сырье;

– извлечение свинца в свинцовый концентрат в зависимости от содержания его в исходном сырье;

– извлекаемая масса цинка в цинковый концентрат при переработке 1000т руды в зависимости от содержания его в исходном сырье;

– извлечение цинка в цинковый концентрат в зависимости от содержания его в исходном сырье;

– получаемая масса свинцового концентрата (выход Pb-концентрата) при переработке 1000т руды от содержания данного металла в исходном сырье;

– получаемая масса цинкового концентрата (выход Zn-концентрата) при переработке 1000т руды от содержания данного металла в исходном сырье.

Адекватность математических моделей, используемых при получении указанных выше зависимостей, реальным процессам переработки сырья на ОФ может быть оценена при сопоставлении полученных на основе этих зависимостей расчетных показателей работы ОФ с фактическими.

Расчеты прогнозных суточных показателей извлекаемых масс свинца и цинка в одноименные концентраты, выполненные на основе установленных зависимостей, незначительно отличаются от фактически полученных. Из графиков остатков, построенных по отклонениям расчетных суточных показателей работы ОФ, полученных по установленным зависимостям, от фактических, видно, что количество смен с отклонением, не превышающим 1,5 т, составляет для свинца – 96% и для цинка – 81%. Аналогичная картина наблюдается и при отображении отклонений расчетных сменных показателей от фактических для масс получаемых продуктов (концентраты, хвосты обогащения) в обогатительном процессе и содержания металлов в них. На всех получаемых таким образом графиках остатков величины отклонений располагаются в равномерной, достаточно узкой горизонтальной полосе вдоль оси абсцисс (смены), что говорит о высокой степени адекватности используемых математических моделей, как при расчете технологического баланса, так и при установлении зависимостей ТОХ руд.

Вогнутый характер полученных зависимостей указывает на то, что условно бедное и условно богатое рудное сырье необходимо перерабатывать на ОФ раздельно. Анализ технологической схемы обогащения показывает, что данное условие можно реализовать путем поочередной переработки богатого сырья, поступающего с карьера, и бедного сырья, поступающего из цеха тяжелых суспензий, обеспечивая тем самым эффективную работу ОФ.

Таким образом, применение разработанных методик и программных комплексов по рациональному взаимодействию добывающих и перерабатывающих предприятий позволяет получать приближенную к реальной действительности картину движения минерального сырья в процессе его переработки на ОФ и устанавливать на этой базе объективные ТОХ для руд различных поставщиков, использование которых в рациональном управлении потоками руд способствует повышению эффективности работы обогатительного предприятия.

Производство малоклинкерных тонкомолотых цементов на основе отходов горно-металлургических предприятий

Сарсенбаев Б.К., Айменов Ж.Т., Сарсенбаев Н.Б., Айменов А.Ж., Сауганова Г.Р.
(Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, г. Шымкент, Казахстан)

В статье описан технологический процесс производства малоклинкерных тонкомолотых цементов. Описаны преимущества разработанных цементов и экономическая эффективность их применения.

Ключевые слова: малоклинкерные тонкомолотые цементы, технология производства, клинкер.

Цементная промышленность – базовая отрасль в комплексе отраслей, производящих строительные материалы. Роль цемента в современном строительстве очень велика, его ничем невозможно равноценно заменить. Цемент и изготовляемые из него бетон и железобетон являются в настоящее время основными строительными материалами, которые используются в самых разнообразных областях строительства. При этом цемент остается относительно простым, универсальным и дешевым веществом, для изготовления которого требуются широко распространенные материалы - известняк, мергель, глины, мел, гипс, а также вода.

Одной из актуальных проблем производства цемента в Республике Казахстан является необеспеченность сырьем, поскольку значительная часть источников природного сырья, находящаяся в доступной близости, истощена и не имеет реальной замены. В обозримом будущем, это приведет к неизбежной частичной или полной замене природного сырья техногенным, значимость которого должна неуклонно возрастать, в том числе и по природоохранным соображениям. Эколого-экономическими предпосылками для выполнения проекта явились ежегодно увеличивающиеся отвалы шлаков и отходов горнодобывающих предприятий.

Основной проблемой предприятий цементной промышленности Республики Казахстан остаются высокие затраты топлива, составляющие по Казахстану: на предприятиях сухого способа производства - около 160 кг. у.т./т клинкера; мокрого – около 220 кг у.т./т клинкера, в среднем по заводам Казахстана с подавляющим преобладанием мокрого способа (88%) около 206 кг у.т/т клинкера. Уровень удельных затрат топлива современных цементных предприятий, работающих по сухому способу в Японии, КНР и других стран составляет всего 115-120 кг. у.т./т клинкера. Цементные заводы Казахстана продолжает расточительно сжигать природные богатства страны.

В связи с регулярным повышением цены на газ в Казахстане - основное топливо, применяемые сегодня цементными заводами, - трудно представить в перспективе конкурентоспособность предприятий, работающих на газе по мокрому способу с заводами зарубежных стран.

Казахстанский цемент не способен конкурировать с европейским, турецким или китайским, прежде всего, в связи с высокой себестоимостью, которая для казахстанских предприятий составила на тонну продукта в 2018 г. 15000-16000 тенге.

Необходимость радикального увеличения объемов строительства жилья, к которой добавляется не менее острая проблема обеспечения цементом масштабного строительства автомобильных и железных дорог с цементно-бетонными основаниями, делает проблему производства дешевого и качественного цемента неотложной.

Начатое десятком компаний в последние годы проектирование и строительство новых цементных заводов, с наступлением мирового финансового кризиса, отложилось на долгое время, тем более в условиях, когда существующие цементные заводы

работают на 70-75 % своей мощности и нет уверенности в реализации декларированной Правительством востребованности в цементе. При этом повышение объемов производства цемента Правительство и потенциальные инвесторы связывают со строительством новых цементных заводов, с необходимостью капиталовложений в пределах около 300 долларов США за тонну цемента, что требует для среднего завода производительностью 2 млн. т. в год 600-700 миллионов долларов США и 3-4-х лет на проектирование и строительство.

Одним из эффективных направлений энергосбережения в производстве малоклинкерного тонкомолотого цемента, получившем распространение во всем мире, является совместный помол цементного клинкера с вводимыми минеральными добавками в виде пуццолановых пород, зол и шлаков. Так, в США средний объем вводимых минеральных добавок составляет около 40%, в КНР-35 % от массы цемента, что позволяет снизить удельные затраты топлива на тонну цемента на 340 кг. у.т. на тонну продукта. Близкое содержание энергосберегающих минеральных добавок применяют цементные заводы в Японии, Турции и европейских странах. Одновременно в соответствий с требованиями Киотского Протокола ввод минеральных добавок позволяет значительно снизить массу CO_2, составляющую сегодня в Казахстане около 300кг на каждую тонну производства цемента.

С целью реализации энергосбережения и снижения выбросов CO_2 в 2003 г. в России принят ГОСТ 31108-2003, по которому допускается ввод минеральных добавок до 65% массы цемента. Однако, возможности этого ГОСТа до последнего времени не использует ни один цементный завод стран СНГ.

В настоящее время структура портландцемента, выпускаемого в Казахстане, включает в мсреднем долю минеральных добавок в количестве 7,5 % от массы цемента. В производстве малоклинкерных тонкомолотых цементов по предлагаемой технологии механохимической активации возможен ввод в цемент минеральных добавок в значительно больших количествах: от 40-45 % масс. до 60-75 % масс. цемента с сохранением высокой прочности цементов – в пределах от 32,5 до 62,5 МПа.

Растущий спрос на цемент в Казахстане ведет к росту цен и импорта, а также к увеличению объема инвестиций в отрасль. В этой связи организация производства малоклинкерных тонкомолотых цементов на основе отходов горно-металлургических предприятий и продажа продукции позволило бы решить проблему производства цемента в Казахстане.

Предлагаемая технология малоклинкерного тонкомолотого цемента позволяет не только расширить объем производства цемента Казахстане в достаточно в короткие сроки с минимизацией капиталовложений до уровня 40-50$, без необходимости строительства комплексов полимерных цементных заводов, но и может позволить решить региональные проблемы дефицита цемента в труднодоступных и далеких для транспорта регионах Республики Казахстан.

Нами предлагается для своевременного обеспечения строительства в Туркестанской области и в г. Туркестане ввозить в регион вместо портландцемента портландцементный клинкер для переработки его на местах потребления в высококачественный цемент, что является экономически выгодной. Новая отечественная технология малоклинкерного тонкомолотого цемента, разработанная и реализуемая НИИ «Строительных материалов, строительства и архитектуры» при ЮКГУ М. Ауэзова обеспечивает:

- экономию клинкера от 20 до 70%,
- экономию приведенных энергозатрат до 40%,
- экономию капитальных затрат на одну тонну до 50%,
- получение бетонов прочностью при сжатии более 100-120 МПа.

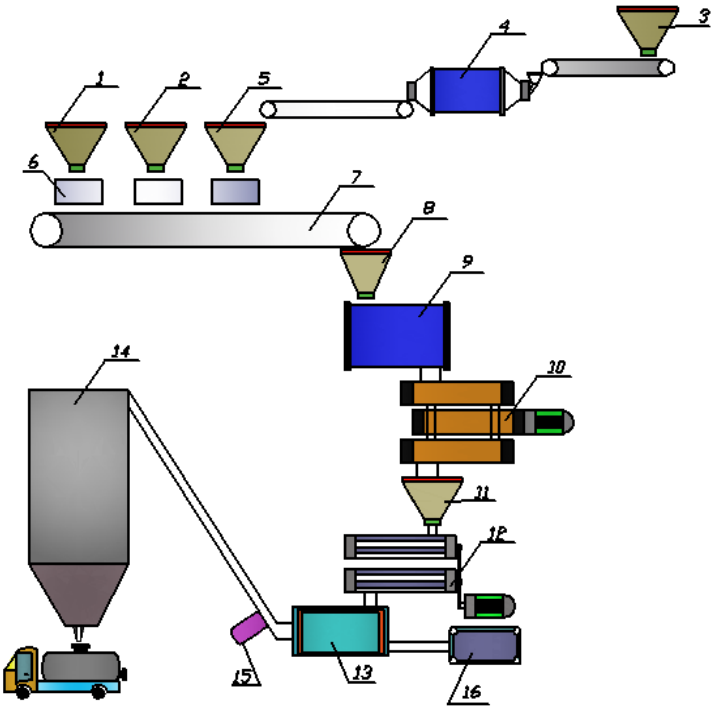
Потреблению разработанной нами малоклинкерного тонкомолотого цемента для производства железобетонных изделий заинтересованы многие организации РК.

Нами разработаны оптимальные составы малоклинкерных тонкомолотых цементов на основе техногенных отходов и природных материалов, исследованы их строительно-технические свойства и долговечность. Выпущена опытно-промышленная партия изделий из бетонов на основе малоклинкерных тонкомолотых цементов из техногенных отходов промышленности. Подготовлены рекомендации, технологический регламент и стандарт организации.

Технология производства малоклинкерных тонкомолотых цементов относится к технологиям безобжиговых цементов, так как полностью отсутствует обжиг материалов.

Производство малоклинкерных тонкомолотых цементов может быть организовано на цементных заводах, заводах железобетонных изделий и других предприятиях стройиндустрии. Это позволит освоить выпуск высококачественных изделий и конструкций с обеспечением резкого снижения расхода цемента, а также улучшения технологии путем безвибрационного воздействия, беспропарочного изготовления.

Технологический процесс производства малоклинкерных тонкомолотых цементов принят нами по непрерывной схеме на этапе от дозирования материалов до выгрузки из мельниц (рисунок 1).



1-Бункер накопитель цемента, 2-Бункер накопитель химической добавки,3- Бункер накопитель мокрого шлака, 4-Сушильный барабан, 5-Бункер для сухого шлака, 6-Дозаторы,7-Ленточный транспортер, 8-Бункер, 9-Смеситель, 10-Вибромельница ВМ-1000,11-Бункер,12-Активатор С5000,13-Бункер, 14-Силос, 15-Пневмовинтовой насос, 16- Компрессор

Рисунок 1 – Технологическая схема производства малоклинкерного тонкомолотого цемента

Из бункера питателем шлак равномерно подается в сушильный барабан. Сушка инертных материалов(шлак, песок, отходы дробление доломита и т.д.) производится исходя из заданных параметров со снижением влажности от 10% до 2% потоком горячего воздуха, создаваемого теплогенератором.

Из сушильного барабана инертные материалы элеватором подаются в бункеры шлака. Мешки с добавками добавляются в растирающее устройство и далее в бункеры запаса. Сухие инертные материалы, цемент, модифицирующие добавки из бункера через

дозаторы поступают в мельницы. Готовый продукт из бункера пневмонасосом по цементопроводу направляется в силос.

Технологическая линия комплектуется системой газоочистки, аспирации, а также системой дозирования цемента, шлака, модифицирующей добавки, системой транспортировки материалов и системой автоматического контроля и регулирования технологического процесса, отвечающего всем требованиям технологии, техники безопасности и промсанитарии.

Выпуск опытно-промышленной партий малоклинкерных тонкомолотых цементов и бетонов на их основе из фосфорного шлака был осуществлен на экспериментальном цехе кафедры «Химическая технология неорганических веществ» Южно Казахстанского государственного университета им. М. Ауэзова на оборудованиях показанных на рисунке 2.

Совместный помол гранулированного фосфорного шлака, модифицирующей добавки и портландцемента осуществлен в центробежно-планетарной мельнице «Активатор С500» сухого помола (производства Россия).

Изготовление изделий из бетона на основе малоклинкерных тонкомолотых цементов на фосфорном шлаке (бордюры, дорожные плиты) осуществлены в цехе №17 НовоДжамбулского Фосфорного Завода ТОО «Казфосфат» (рисунки 3,4). Для определения физико-механических свойств бетонов изготовлены бетонные образцы с размерами 10х10х10см. Изготовленные изделий из бетонов на основе малоклинкерных тонкомолотых цементов не подвергались к тепловлажностной обработке и твердели в естественных условиях.

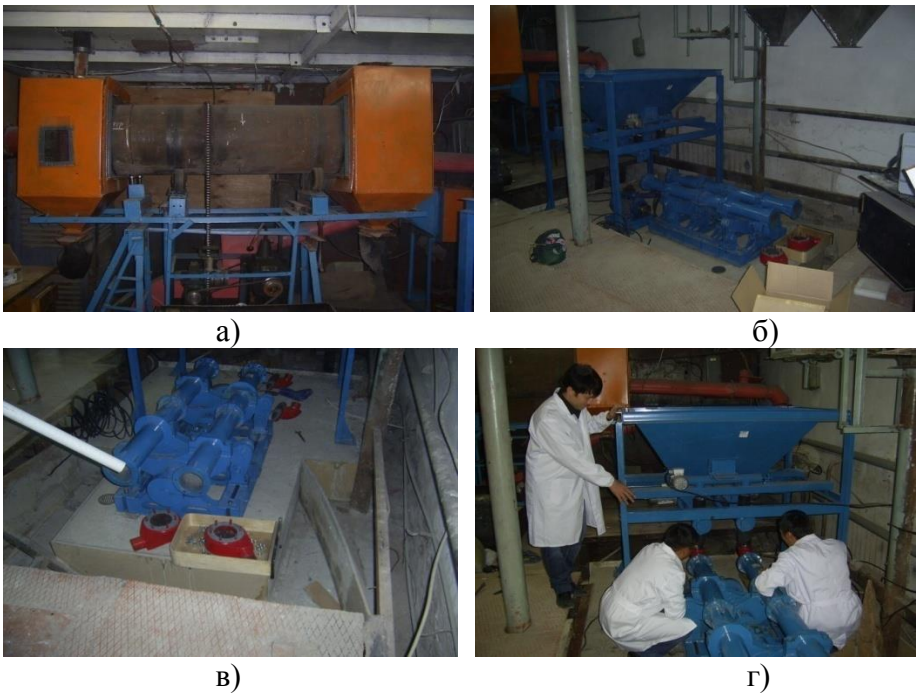


Рисунок 2 – Экспериментальный цех кафедры «Химическая технология неорганических веществ» ЮКГУ им. М. Ауэзова: а - сушильное отделение, б - цех помола, в - мельница «Активатор С500», г - подготовка мельницу к работе

В результате испытания получена прочность малоклинкерного тонкомолотого цемента на фосфорном шлаке – 45,6 МПа, что соответствует марке М 450.

К настоящему времени накоплен значительный опыт работы по новой технологии в России, разработана первичная нормативная база, проведены сертификационные испытания, в частности, в США, Испании и Италии. Опыт промышленной реализации механохимически активированных малоклинкерных тонкомолотых цементов позволил

начать освоение новой технологии в практике цементной промышленности, к настоящему времени произведено и успешно применено более млн. тонн нового цемента.

Строительно-технические свойства механохимически активированных цементов позволяют получать на их основе высокопрочные бетоны марок 500-800 и сверхпрочные бетоны до марок 1300—1500, широкий ассортимент железобетонных изделий без применения пропарки, а также быстротвердеющие, водонепроницаемые и другие весьма необходимые в современном строительстве бетоны. Освоено производство и применение высококачественных железобетонных изделий с повышенной долговечностью, что подтверждено двадцатилетним опытом применения новых бетонов в военном, специальном, традиционном строительстве и благоустройстве.

Для реализации предлагаемой технологии необходимо создать на площадках ЖБИ, ДСК и других предприятий в г. Туркестан и г. Темиртау, где накоплены многотоннажные отходы промышленности, региональные помольные цеха мощностью 100-150 тысяч тонн цемента в год. С учетом экономии транспортных затрата возрастания потребления цемента окупаемость капиталовложений в такие цеха составит в зависимости от объема производства от двух до четырех лет. Малоклинкерные тонкомолотые цементы способны изменить идеологию производства изделий из бетона за счет отказа от пропарки.

а) б)

Рисунок 3 – Цех№17 по изготовлению железобетонных изделий НовоДжамбулского Фосфорного Завода ТОО «Казфосфат» г.Тараз: а - приготовление бетонной смеси б -формования изделий

а) б)

Рисунок 4 – Изготовленные железобетонные изделий: а - бордюры, б - дорожные плиты

Новая технология дает возможность активного вовлечения в производство цемента местных нерудных материалов: некондиционных щебней и гравия, мелкозернистых песков и кремнеземистых добавок, как природных пород, так же зол и различных шлаков. Подобная схема применялась в послевоенные годы прошлого века

во Франции и Европе в настоящее время насчитывается 70 помольных цехов, измельчающих привозной клинкер. Такой подход широко используется в КНР: клинкер производится на мощных предприятиях, 50-70% его измельчается в цемент непосредственно на цементных заводах, а остальная часть клинкера продаётся небольшим предприятиям, где его перерабатывают в цемент на своих помольных линиях, добавляя местные минеральные добавки.

Разработанные малоклинкерные тонкомолотые цементы позволяют радикально повысить качество и долговечность изделий из бетона и железобетона. Так, в частности, они позволяют производить высококачественные панели и плиты для массового строительства жилья и дорог не только с экономией цемента, но и с исключением традиционной пропарки изделий, с одновременным сокращением расхода электроэнергии и тепла.

Широкомасштабное освоение технологии малоклинкерного тонкомолотого цемента в Казахстане является крупным вкладом в деле реализации госпрограммы «Индустрия 4.0» в части реализации экспертно-ориентированной индустриализации.

Проблемы геомеханического обеспечения устойчивости глубоких карьеров

Съедина С.А., Бердинова Н.О., Шамганова Л.С.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ИГД им. Д. А. Кунаева, г.Алматы, Казахстан)

История разработки месторождений открытым способом указывает на тенденцию увеличения глубин отработки. Одними из основных вопросов при отработке полезных ископаемых открытым способом являются обеспечение безопасности при ведении горных работ и достижение рациональной отработки месторождений. Для обеспечения безопасной отработки месторождений и обоснования предельных параметров бортов и уступов глубоких карьеров необходимо проводить комплекс исследований наиболее значимых горно-геологических и горнотехнических факторов, которые включают в себя:
– изучение ФМС вмещающих пород;
– структурно-тектонические исследования;
– гидрогеологические исследования;
– численное моделирование напряженно-деформированного состояния массива пород методом конечных элементов в объемной постановке.
На основе собранной информации строится трехмерная геомеханическая модель месторождения по данным инженерно-геологических, геомеханических и структурных параметрах во всём объёме массива пород, вовлечённого в процесс проектирования и отработки месторождения.

Ключевые слова: глубокий карьер, геомеханическая модель, трещиноватость, устойчивость, напряженно-деформированное состояние.

Геомеханическое обеспечение устойчивости и безопасной отработки карьера при увеличении глубины требует комплексного подхода к изучению параметров, влияющих на устойчивость. К таким параметрам относят геологическое строение месторождения, физико-механические свойства горных пород и руды, структурно-тектоническое строение массива, трещиноватость и гидрогеологические особенности месторождения (рисунок 1) [1-4].

Рисунок 1 – Краткая блок-схема работ по обоснованию устойчивых параметров бортов и уступов глубоких карьеров

Подготовку исходных данных для геомеханической модели условно можно разделить на следующие этапы:

1. Определение физико-механических свойств породного массива.

2. Определение структурных особенностей месторождений.
3. Исследования природного напряжённо-деформированного состояния массива горных пород.
4. Математическое моделирование устойчивости бортов и уступов карьера.
5. Математическое моделирование напряжений.

Определение физико-механических свойств вмещающих пород и руд проводят в лабораторных условиях по результатам проведенных инженерно-геологических изысканий. Для дальнейшего моделирования необходимо определение следующих свойств: плотность (γ), прочность при одноосном сжатии ($\sigma_{сж}$), прочность на растяжение ($\sigma_р$), модуля упругость (E), динамический коэффициента Пуассона (m), сцепление в образце (C), угол внутреннего трения (φ), скорость продольных и поперечных волн (V) [5-11].

В настоящее время существуют различные способы определения прочностных свойств пород. В основе применения существующих методов и методик предполагается проведение лабораторных или натурных испытаний горных пород. При проведении лабораторных испытаний изучаются цилиндрические образцы, близкие к керну или в виде керна и куба, в натурных условиях – сдвиг (срез) призм блоков массива [5-7, 11].

Угол внутреннего трения и сцепление определяются по паспорту прочности на основе результатов испытаний на растяжение и одноосное сжатие по каждому образцу породы. По результатам определения физико-механических свойств выделяют основные инженерно-геологические элементы [11].

Трещиноватость оказывает существенное влияние на прочностные и деформационные свойства массива и связанное с этим развитие опасных деформационных явлений. Существуют несколько способов для определения трещиноватости массива горных пород: обработка результатов геотехнического бурения скважин, обработка фотодокументации, съемка трещиноватости современными приборами и т.д.

Учет влияния характера трещиноватости на свойства горного массива производится с помощью коэффициента структурного ослабления **λ**, который позволяет переходить от сцепления горных пород в образце (*C*) к сцеплению пород в массиве [12]. По результатам полевых исследований строятся диаграммы трещиноватости массива горных пород (рисунок 2).

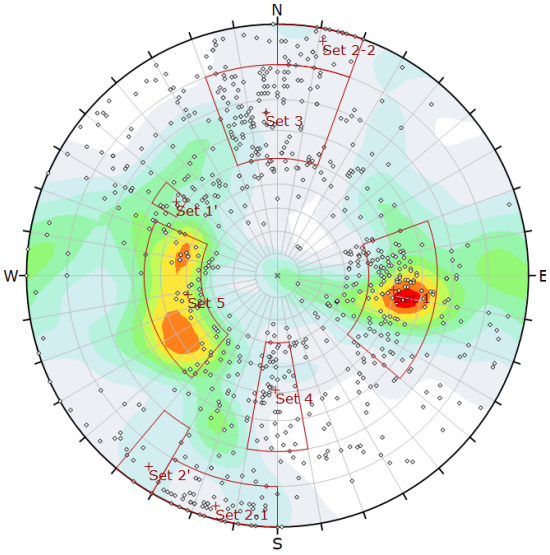


Рисунок 2 – Диаграмма трещиноватости по результатам картирования

Для определения наиболее опасных, с точки зрения устойчивости откосов, выявленные системы трещин сопоставляются с направлением простирания плоскости откоса. Трещины разделяются на продольные, диагональные и поперечные как согласнопадающие, так и несогласнопадающие [12, 13].

Сориентировав все системы выявленных на участке трещин с простиранием уступа можно выявить какие системы являются наиболее опасными с точки зрения устойчивости. К таким трещинам относят продольные согласнопадающие, поперечные согласнопадающие системы могут не оказывать влияния на устойчивое состояние откоса [13].

Системы трещин образуют вероятность смещения скальных блоков, что может привести к разрушению уступа. Поэтому, определение вида разрушения является важным этапом при оценке его устойчивости [12, 14, 15].

В зарубежной литературе установлены три основные вида потери устойчивости: в виде сдвига части массива по подсекающей плоскости (Planar Sliding), сдвига клиновидного блока (Wedge) и опрокидывания скальных блоков в сторону выработанного пространства [1, 3, 16].

По результатам составления диаграмм трещиноватости проводится кинематический анализ устойчивости уступов карьера (Рисунок 3, а). По которому определяются возможные виды деформаций для каждого исследуемого участка.

Участок №1 расположен на северном борту Сарбайского карьера на горизонте минус 40. На участке в результате 116 проведенных измерений выявлено 5 основных систем трещин – I, II, III, IV, V (Рисунок 3, а). Для этого участка выявлено:

– наличие плоскостей скольжения для возникновения всех видов деформаций по классификации зарубежных авторов;

– вероятность локальных обрушений уступа в виде Planar Sliding составляет более 80 %, плоскости скольжения образуют трещины III системы (Рисунок 3, б);

– вероятность локальных обрушений уступа в виде Wedge составляет 28,55 %, наиболее вероятные поверхности скольжения образуются пересечением трещин III, V, I’, II’ систем (Рисунок 3, в);

– высокая вероятность локальных обрушений уступа в виде Flexural Toppling по IV системе трещин (Рисунок 3, г);

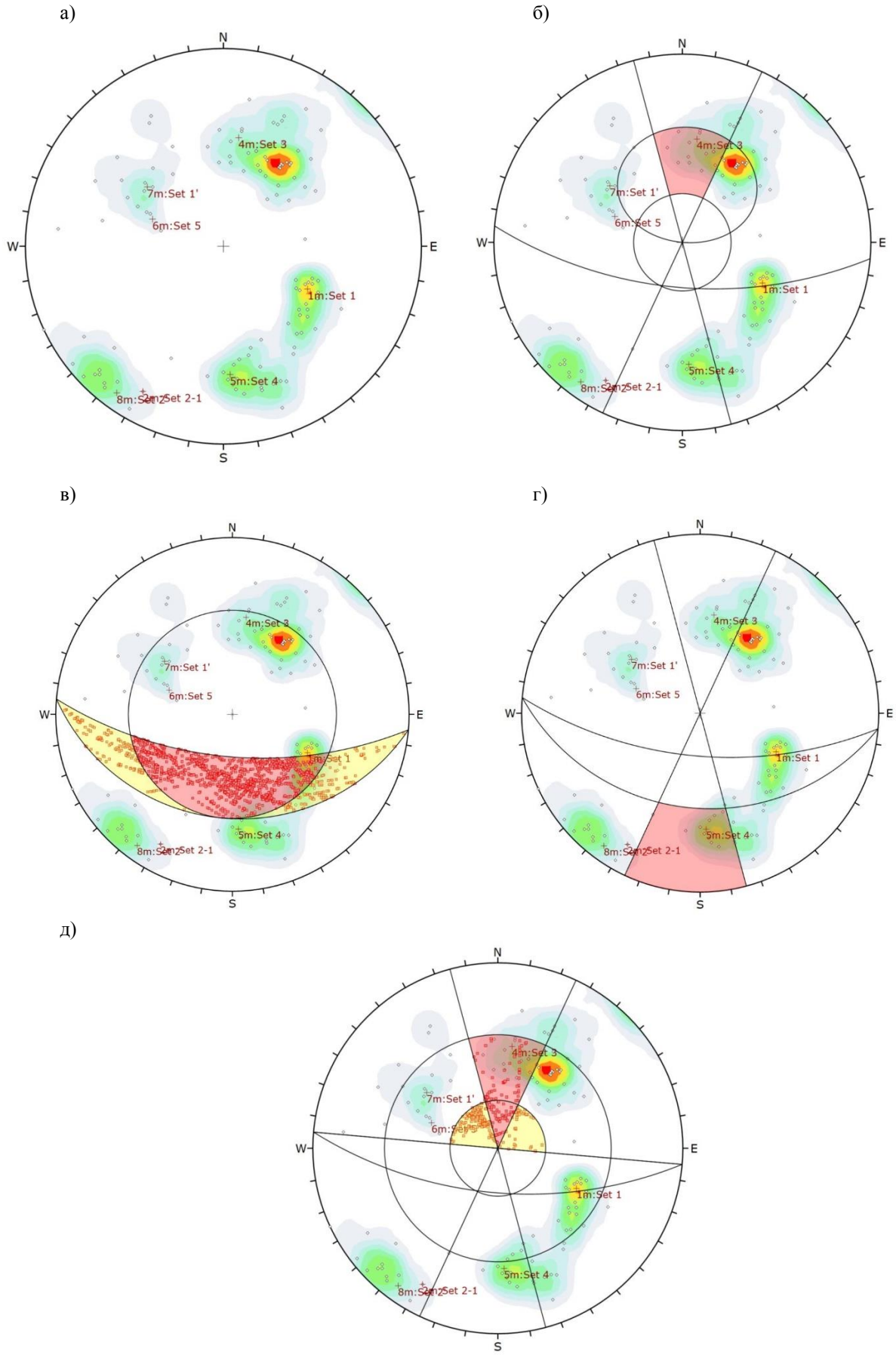
– вероятность локальных обрушений уступа в виде Direct Toppling более 80 %, деформации будут происходить по линиям пересечений трещин III системы (Рисунок 3, д).

Для оценки напряженно-деформированного состояния массива горных пород могут применяться: визуальные наблюдения; метод дискования керна; ультразвуковой метод; метод щелевой разгрузки; метод скважинной разгрузки; метод фотоупругих датчиков.

Полученные значения физико-механических свойств пород и руд применяются для численного моделирования напряженно-деформированного состояния массива горных пород и расчета коэффициентов устойчивости бортов карьера и его отдельных участков (рисунок 4) [17].

Для решения задачи об определении напряженно-деформированного состояния подработанного массива с учетом его упругопластического поведения используется метод конечных элементов (рисунок 5).

Расчеты устойчивости бортов карьера могут выполняться по поперечным, продольным и диагональным инженерно-геологическим разрезам. По каждому разрезу расчеты производятся по нескольким поверхностям скольжения. При прогнозировании устойчивости откоса задача сводилась к отысканию в массиве наиболее слабой поверхности скольжения и определению по ней коэффициента запаса устойчивости. Полученный КЗУ сравнивался с нормативными значениями [17].



а) выявленные системы трещин; б) сдвиг подсекающей плоскости; в) сдвиг клиновидного блока; г) опрокидывание блоков (Flexural Toppling); д) опрокидывание блоков (Direct Toppling)

Рисунок 3 – Диаграмма трещиноватости 1 участка

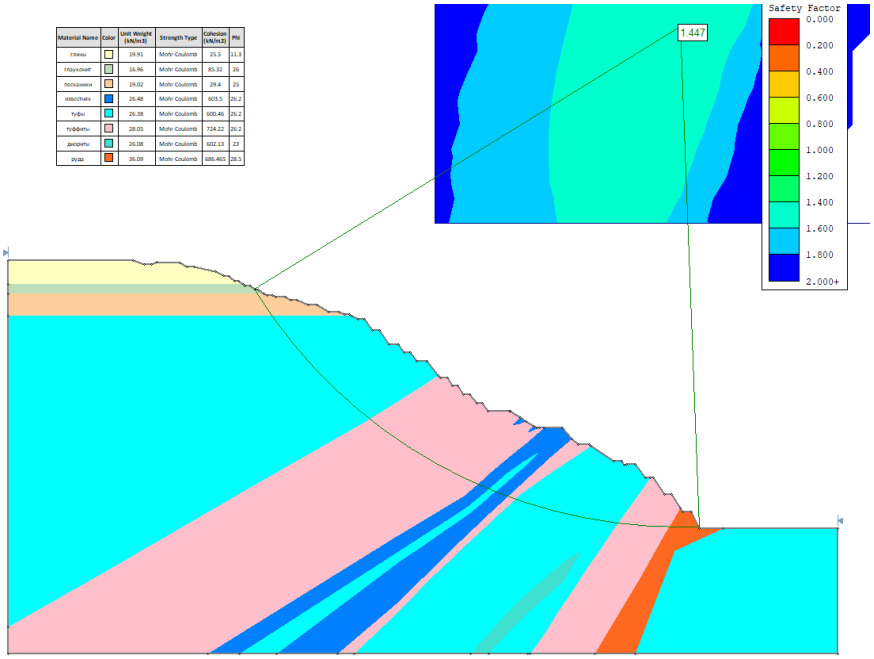


Рисунок 4 – Результаты расчета коэффициента запаса устойчивости на примере Сарбайского карьера

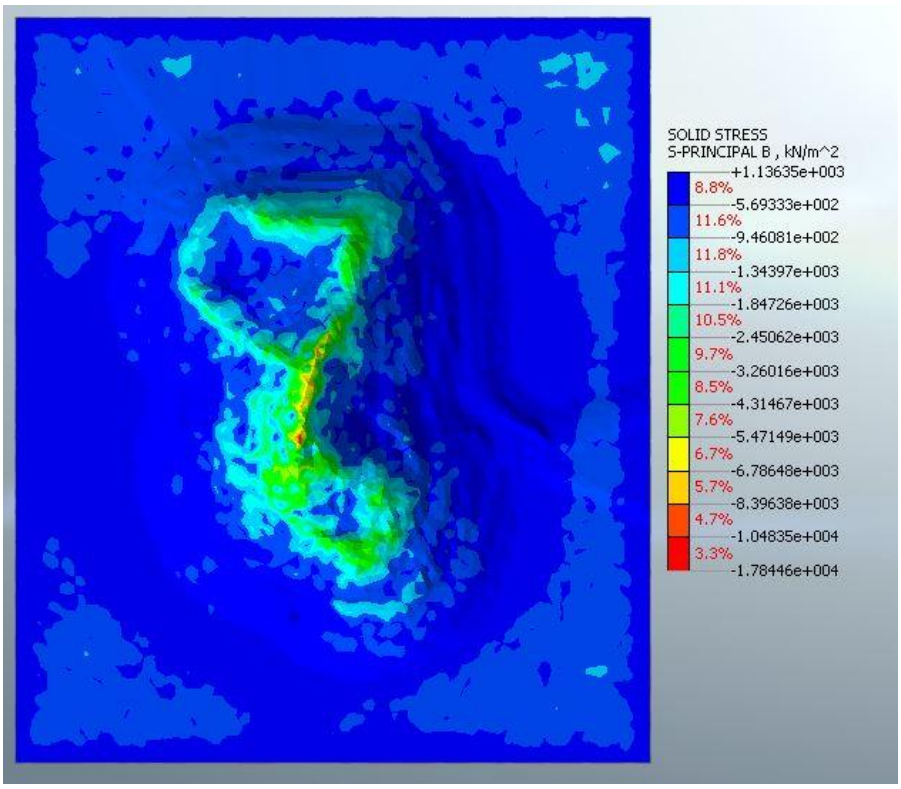


Рисунок 5 – Трехмерное моделирование НДС Сарбайского карьера (горизонтальные напряжения, действующие вкрест простирания рудных тел)

Первым этапом создания цифровой геомеханической модели является сбор и подготовка необходимой базы данных. Второй этап заключается в последовательном переносе наборов данных или их комбинаций в объемную модель трехмерного

формата, используя распространенные системы моделирования (Surpac, Datamine, Vulcan и т.д.) [18].

Построение блочной геомеханической модели основано на созданной каркасной модели, разработанной с учётом литологии пород, на базе исходной инженерно-геологической документации, физико-механических свойств пород и классификационных характеристик породного массива и т.д. [19]. На рисунке 6 представлена геомеханическая модель глубокого карьера с заданным атрибутом значения коэффициента запаса устойчивости.

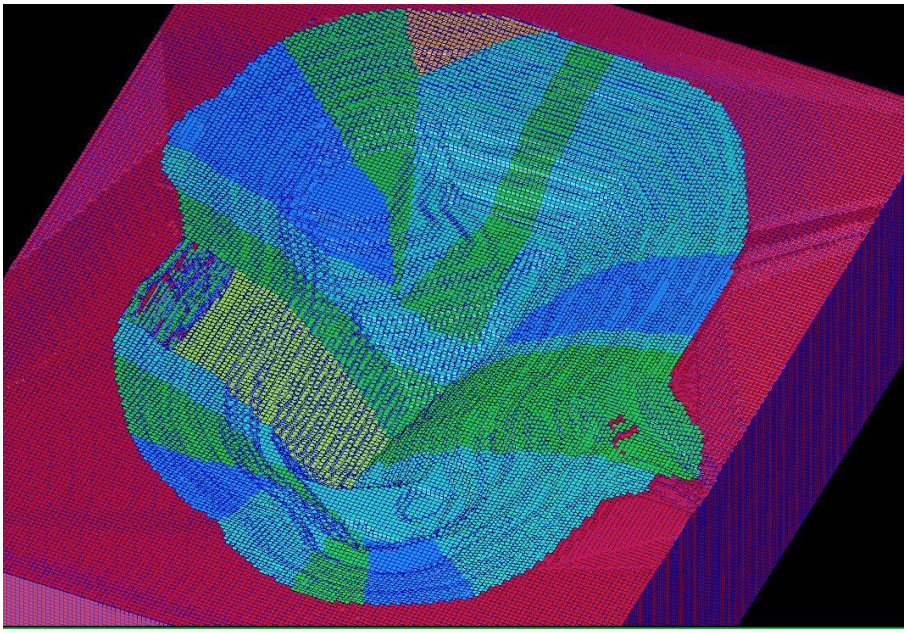


Рисунок 6 – Блочная геомеханическая модель глубокого карьера (по значениям коэффициента запаса устойчивости)

Геомеханические модели позволяют объединить в одной базе данных все параметры, влияющие на безопасность отработки месторождений. Основной исходной информацией для геомеханического обоснования параметров бортов карьера является геологическая изученность месторождения, величины показателей физико-механических и прочностных свойств горных пород и породных контактов, а также структурно-тектонических особенностей горного массива, трещиноватости и обводненности, исследования напряженно-деформированного состояния массива горных пород и параметры устойчивости. На основании комплексного подхода и полноценной классификации горного массива возможно прогнозирование поведения пород при ведении горных работ, что обеспечивает безопасность отработки и полноту извлечения полезных ископаемых из недр.

Источники

1 Duncan C. W, Christoper W. M. Rock slope engineering, Civil and mining. 4th edition. Spon Press, Taylor & Francis Group, 2004. ISBN 0-203-49908-5;

2 Гальперин А.М. Геомеханика открытых горных работ. Издательство Московского государственного горного университета, Москва, 2003 г., 473 стр., УДК: 622.015, ISBN: 5-7418-0228-1.

3 John R., Peter S. Guidelines for open pit slope design. 2009. Print: Large Hard cover – CSIRO Publishing;

4 А.В. Яковлев. Геомеханическое обеспечение формирования бортов карьеров и отвалов. Проблемы недропользования №4, 2016 г. УДК 622.271.333:624.131.537 DOI: 10.18454/2313-1586.2016.04.075. С 75-80.
5 ГОСТ 21153.8-88 «Породы горные. Метод определения предела прочности при объемном сжатии». М., 1988.
6 Кобранова В.Н. Определение физических свойств горных пород / В.Н. Кобранова, Н.Д. Лепарская. - М.: Госгортехиздат, 1957. - 160 с.
7 Ильницкая, Е.И. и др. Определение свойств горных пород. М.: Недра. - 1969.-392 с.
8 Карташов Ю.М. и др. Прочность и деформируемость горных пород – М.: Недра, 1979. – 269 с.
9 Ржевский, В.В. Основы физики горных пород / В.В. Ржевский, Г.Я. Новик. - М.: Недра, 1984. - 359 с.
10 Борисов А.А. Механика горных пород и массивов. Недра, Москва, 1980 г., 360 стр., УДК: 622.02:539.2/.8:622.83
11 Е.С. Калюжный, Асанов В.А., Съедина С.А., Н.Д. Рахимов. Определение физико-механических свойств горных пород Сарбайского карьера. Горный журнал Казахстана, № 9, 2018 г., Алматы, ISSN 2227-4766. С. 26-29.
12 Фисенко Г.Л. Устойчивость бортов карьеров и отвалов. Издание 2. Недра, Москва, 1965 г., 378 стр., УДК: 622.271.001.5.
13 Белоусов В.В. Основные вопросы тектоники. – М.: Госгеолтехиздат, 1962. – 608 с.
14 А.В. Яковлев. Геомеханическое обеспечение формирования бортов карьеров и отвалов. Проблемы недропользования №4, 2016 г. УДК 622.271.333: 624.131.537 DOI: 10.18454/2313-1586.2016.04.075. С 75-80.
15 Ракишев Б.Р., Кузьменко С.В., Съедина С. А., Тулебаев К.К. анализ влияния горно-геологических факторов на устойчивость бортов на примере сарбайского карьера. Доклады НАН РК, №3, 2018 г., Алматы, ISSN 2518-1483 (Online), ISSN 2224-5227 (Print). С. 19-25.
16 Hudson J., Harrison J. Engineering rock mechanics, Pergamon, 1997
17 Мухаметкалиев Б.С., Калюжный Е.С., Съедина С.А., Абдибеков Н.К. Геомеханическое обеспечение устойчивости бортов карьера при увеличении глубины отработки. Горный журнал, №4, 2018 г. АО «Издательский дом «Руда и Металлы». ISSN 00172278, IF 0,39. С. 27-32.
18 Мочалов А.М., Ишутин С.А., Павлович А.А., Сапачев Р.Ю. Оценка устойчивости бортов карьеров с использованием отечественного и зарубежного программного обеспечения.
19 Съедина С.А., Балтиева А.А., Шамганова Л.С. Разработка 3D геомеханических моделей для подземных рудников и карьеров. Проблемы недропользования, №1, 2018 г. Россия Екатеринбург, ISSN 2313-1586. С. 60-65.

Импортозамещающие технологии на основе отечественного сырья в горной промышленности Казахстана

Тамбиев П.Г.
(ТОО «Научно-производственное предприятие «ИНТЕРРИН», г. Алматы, Казахстан)

В настоящей работе приведены разработки, особенности технологии ТОО НПП «Интеррин» при производстве гранулированных и эмульсионных взрывчатых веществ. Показана концепция развития производства промышленных взрывчатых веществ на предприятии ТОО НПП «Интеррин» с учетом особенностей развития горнодобывающей отрасли в Республике Казахстан путем создания мини-заводов. Отличительной особенностью ЭВВ для открытых работ производства «НПП «Интеррин» является отрицательный кислородный баланс эмульсионной матрицы, что повышает технологичность и безопасность процесса при ее изготовлении. На ее основе разработаны целый ряд ВВ под торговой маркой «Интерит», которые могут применяться при взрывании сухих и обводненных скважин. Приведена одна из последних разработок предприятия – эмульсионное капсюлечувствительное ВВ Петроген П, которое получило признание не только в РК, но и в Киргизии, РФ.

Ключевые слова: мини-заводы, гранулированные и эмульсионные взрывчатые вещества, эмульсионная матрица, Интериты, Петроген П.

Горнодобывающая отрасль является одной из основных в хозяйственном комплексе Республики Казахстан, составляя около 20% ВВП. Практически вся добыча твердых полезных ископаемых осуществляются с использованием взрывчатых веществ. После распада СССР Казахстан оказался в тяжелейших условиях. В республике не было ни одного производства собственных взрывчатых веществ и все взрывчатые вещества приобретались и ввозились из-за рубежа, что вело к удорожанию их стоимости, а неравномерность в поставках приводила к срывам на производстве.

Программа развития горнодобывающего сектора экономики Казахстана с целью создания собственной базы по обеспечению горных предприятий современными технологиями и взрывчатыми веществами решались ТОО «Научно-производственное предприятие «Интеррин». Работа была направлена на реализацию концепции создания мини-заводов по изготовлению промышленных ВВ вблизи потребителей. Мини-заводы, располагающиеся как на поверхности, так и под землей, строятся на незначительном расстоянии от мест ведения взрывных работ. С целью их оснащения был разработан комплекс специализированного оборудования на основе запатентованной цикличной технологии изготовления ВВ из невзрывчатых компонентов. На этих мини-заводах изготавливаются гранулированные и эмульсионные ВВ собственной разработки - сыпучие составы гранулитов ЭТВ, водоустойчивые Интериты различных модификаций; совместно с Институтом ИПКОН (Россия) – гранулит А6; общеизвестные – игданит, гранулит Д5. Себестоимость такой продукции ниже за счет снижения эксплуатационных затрат, расходов на транспорт и складскую грузопереработку. Причем, стоимость строительства мини-заводов и сроки ввода в эксплуатацию минимальны по сравнению с заводами большой мощности. Мини-заводы стали не только поставщиками более дешевой продукции, но и оказались приспособленными к масштабной модернизации отрасли, быстрой смене одной продукции на другую – более эффективную и востребованную.

Созданные по технологии НПП «Интеррин» мини-заводы позволили многим горным предприятиям в тяжелый перестроечный период снизить затраты на покупку ВВ, на взрывную отбойку горной массы за счет исключения транспортно-накладных расходов и затрат на хранение ВВ, обеспечить постоянное бесперебойное снабжение

рудников ВВ. Разработаны типовые и индивидуальные проекты строительства мини-заводов и их оснащение, на основе которых силами НПП «Интеррин» или при его непосредственном участии построено свыше 30 наземных и подземных мини-заводов в России, Казахстана, Украине и Кыргызстане.

Рисунок 1 – Завод по изготовлению гранулированных ВВ

Были разработаны и внедрены линии по изготовлению ВВ, включающие технологическую цепочку оборудования собственного производства: смесители УИ-2 и СДГ, диссольверы, реакторы, парогенераторы и др. Для заряжания шпуров и скважин разработана гамма пневмозарядных механизмов, применяемых для различных горнотехнических условий типа ЗП-2, ЗП-5, ЗП-12, ЗП-25, РПЗ-06 (рис.2). Они признаны лучшими в СНГ и, кроме Казахстана, используются также в России и Кыргызстане. Ежегодно изготавливается и реализуется около 450 штук.

Рисунок 2 – Пневматические порционные зарядчики

Переход на ВВ собственного изготовления, строительство мини-заводов привело к полной реконструкции всего взрывного комплекса. На базисных складах ВМ вместо громоздких хранилищ располагаются механизированные промплощадки для кратковременного размещения невзрывчатых компонентов. Механизированы процессы доставки ВВ и заряжания скважин.

Современные тенденции ведения взрывных работ на горнодобывающих предприятиях, как за рубежом, так и в Казахстане связаны с постепенным вытеснением взрывоопасных тротилсодержащих ВВ.

НПП «Интеррин» проделало большую работу по получению новых типов гранулированных и эмульсионных взрывчатых веществ, несколько отличающихся от общеизвестных. Созданы и запатенованы 25 видов промышленных взрывчатых веществ из невзрывчатых компонентов, в том числе 12 эмульсионных: для

заряжания вручную (Интерит 20Э, Интерин 40, гранулит ЭТВ-20, ЭТВ-40 и др.) (рис.3), для механизированного заряжания сухих и обводненных скважин на карьере смесительно-зарядными машинами (СЗМ) (Интерит 70, Интерит 100 и др), для подземных рудников (Гельзин).

Рисунок 3 – Цех по изготовлению эмульсионных ВВ

В результате последовательного поиска разработан ряд рецептур нового взрывчатого вещества – «Интерит», содержащее в своем составе 20, 40, 70 и 100% эмульсии, и различные добавки, в т.ч. пигментный эмульгатор «П», позволивший наладить производство эмульсионной матрицы с различными значениями отрицательного кислородного баланса. Уникальные свойства созданной эмульсии заключаются в том, что она изготавливается с определенным отрицательным кислородным балансом, который делает её получение абсолютно безопасным: она не чувствительна к механическим и тепловым воздействиям и не детонирует даже при инициировании мощным боевиком. Кроме того, она позволяет создавать целую гамму смесевых эмульсионных составов путем наполнения их сыпучим окислителем в различных процентных соотношениях, что в сочетании с энергетическими добавками позволяет получать ВВ, отвечающие практически всем требованиям потребителей. Интериты 20 и 40 применяются для ручного заряжания и выпускаются в виде патронов различного диаметра в зависимости от диаметра скважин либо в мешках (рис 4).

а) б)

Рисунок 4 – а) ЭВВ Интерит 40; б) Интерит 20

Для механизированного заряжания обводненных скважин НПП применяется два вида ЭВВ – Интерит 70 и Интерит 100. Интерит 70 – механическая смесь эмульсионной матрицы (70%), аммиачной селитры (30%) и пенополистирола. Его изготавливают на мини-заводах НПП и перевозят зарядной машиной. Разработанный состав обладает хорошими реологическими свойствами, позволяющими заряжать обводненные скважины «под столб воды». Интерит 100 представляет собой эмульсионную матрицу, сенсибилизированную газовыми пузырьками, образующимися при ее смешении с газогенерирующей добавкой. Для механизированного заряжания Интеритами 70 и 100 «Интеррин» обладает парком смесительно-зарядных машин (Рис 5).

Рисунок 5 – Смесительно-зарядные машины для заряжания ЭВВ

В рамках освоения выпуска бестротиловых КД-чувствительных ВВ, введен в эксплуатацию завод по выпуску разработанного эмульсионного патронированного ВВ (ЭПВВ) Петроген П в патронах диаметром 32-90 мм в объеме 3000 т/год (рис.6). В настоящее время Петроген П успешно применяется на многих горнодобывающих предприятиях Казахстана.

Рисунок 6 – Патронированное ЭВВ Петроген П

Управление и контроль за каждой стадией технологического процесса осуществляется с центрального компьютера, на который также выводятся показания температуры, давления и расхода всех компонентов. В зависимости от потребностей на этом предприятии выпускаются не только патроны Петрогена П, но и промежуточный продукт – эмульсионная матрица. На Рис 7 показаны производственные помещения по выпуску ЭВВ Петроген П.

Рисунок 7 – Производственные помещения ЭПВВ

Внедрению отечественных эмульсионных ВВ для подземных работ в Казахстане НПП «Интеррин» уделяет особое внимание. Для этого разработаны состав эмульсионно-гелевого ВВ - Гельзин и смесительно-зарядная машина (СЗМ) для заряжания шпуров и скважин в подземных условиях.

Технические проблемы, значительную долю которых составляют системы разработки с отбойкой массива веерами скважин диаметром 89-105 мм и длиной доставочной магистрали (шланга) до 80 м и более. Поэтому требования, предъявляемые к ЭВВ такие: с одной стороны, матрица должна быть настолько «подвижной», чтобы обеспечивалась возможность ее транспортирования на расстояние до 80 м по шлангам небольшого сечения, с другой — уже готовое ВВ должно быть достаточно «вязким», чтобы не вытекать из восстающих скважин диаметром 89-105 мм. Новизна разработки заключается в том, что матрица Гельзина по существу представляет собой прямую эмульсию, в которой капли жидкого углеводородного горючего покрыты гелем окислителя. Благодаря этому удалось добиться быстрого повышения вязкости - до 5 минут после смешения матрицы с газогенерирующей добавкой, в отличие от обычного эмульсионного ВВ, в котором скорость сенсибилизации и вследствие повышение вязкости ограничивается масляной пленкой, с которыми покрыты капли раствора окислителя. СЗМ для заряжания ЭВВ в подземных условиях спроектирована с учетом особенностей горных выработок: она позволяет комфортно работать на высоте до 13 м, а радиус обслуживания - 8 м, что позволяет без переезда осуществить зарядку всего забоя.

На сегодняшний день на собственных мини-заводах НПП «Интеррин» ежегодно изготавливается более 55 тыс. тонн взрывчатых веществ, в том числе и эмульсионных (35 тыс. тонн в год), поставляемых на горнорудные предприятия Казахстана и используемых при производстве взрывных работ собственными силами. Ориентировочно это составляет более 20% от общего потребления ВВ в горной промышленности.

С целью обеспечения взрывных работ неэлектрическими системами инициирования создано совместное предприятие с НМЗ «Искра» (г. Новосибирск), производственные мощности по выпуску продукции которого составляют 5 млн. комплектов в год.

На сегодняшний день «Интеррин» выполняет на многих горнорудных предприятиях Казахстана: маркшейдерские, буровые, взрывные работы; экскавацию и транспортирование горной массы. Именно такой комплексный подход позволяет достичь необходимых объемов при наименьших издержках трудовых и материальных ресурсов и повысить безопасность ведения производственных процессов. Компания располагает большим парком современных буровых станков шведского, китайского и российского производства, экскаваторов и транспортных машин. Для отработки параметров буровзрывных работ, оптимизации удельного расхода ВВ на взрывную отбойку и дробление горной массы в НПП «Интеррин» успешно функционирует отдел, специалисты которого на местах изучают специфику карьеров, классифицируют отдельные участки по взрываемости, разрабатывают рекомендации и контролируют процесс бурения, взрывания и дробления с заданной кусковатостью. Наряду с перечисленными услугами НПП «Интеррин» предоставляет своим заказчикам комплексные пакеты по сервисному обслуживанию горно-шахтной техники. В состав данного пакета входят гарантийное и послегарантийное обслуживание на базе сервисных контрактов и специально разработанных программ, а также предоставление оригинальных запасных частей. Сервисные центры функционируют в различных городах Казахстана, что является дополнительным положительным моментом для заказчиков при работе с компанией с точки зрения географического расположения.

Потребность горнодобывающих предприятий Казахстана в квалифицированных специалистах по взрывным работам, привела к созданию при ТОО «НПП «Интеррин» постоянно действующей школы– «Центр по повышению квалификации специалистов по взрывным работам и подготовке взрывников им. М.Т. Нуркина».

С 2003г. НПП «ИНТЕРРИН» выпускает «Горный журнал Казахстана», который регулярно информирует горную общественность о новых научных разработках и опыте других предприятий горного производства.

Көмірді бөлшектеудің электрогидроимпульстік әдісі

Тлеубергенова А.Ж., Бахтияр К.Х.
(*Академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан****)***

Мақалада электрогидроимпульстік әдіс негізінде көмірді бөлшектеу технологиясы ұсынылған. Электрогидравликалық соққыларды тудыру үшін электрлік сызбанұсқа дайындалды. Тәжірибелік зерттеулер жүргізу үшін Шұбаркөл кен орны бассейнінен диаметрі 1-10мм аралығындағы көмір алынды. Зертханалық ғылыми зерттеу жұмысы барысында 2500 мкр дейінгі көмір фракциялары алынды.

Кілт сөздер: электрогидроимпульстік әдіс, жұмыс ұяшығы, илеуіштер.

Электроимпульстік технология – электр энергиясының гидродинамикалық ұйытқудың механикалық энергияға айналу процесі болып табылады. Бұл әрекеттің қасиеті ішіндегі сұйықтың көлемін іске асыру, ашық және жабық ыдыста орналасқан импульсті электр разряды зона айналасына тұжырымдалған өте жоғары гидравликалық қысым пайда болады. Пайдалы механикалық жұмыстың іске асырылуы мен физикалық және химиялық құбылыстар кешені шығады [1].

1933 жылдан бастап, сұйық ортадағы жоғары вольтты ұшқынды разрядты зонада пайда болатын құбылыстар зерттеле бастады. Бастапқы сатыларда бұл зерттеулер арқасында мұндай разряд тек қана диэлектрлік сұйықтарда ғана оңай пайда болатыны, ал ион өткізгішті сұйықтарда тек қана ұшқынды аралық ұзындығы аз болса ғана пайда болатыны және әрқашанда өте көп газ және бу түзілетіні белгілі болды.

Сұйықтағы разрядты аралыққа конденсаторды тікелей қосатын дәсүрлі сүлбе арқылы алынған разрядтың сол разряд каналы маңайында орналастырылған объектілерге сұйықтық механикалық әсері тек қана диэлектрлік сұйық ортасында ғана елеулі байқалады, ал ион өткізгіш сұйықтарда ол елеусіз болады. Ол разряд зонасы маңайында пайда болатын улы-газды көпіршік ішіндегі елеусіз қысыммен анықталады. Сұйықта пайда болатын гидравликалық импулсьтің фронты жазық болады және оның жүру уақыты ұзақ болады, сонымен қатар оның қуаты да аз болады [2].

Электрогидравликалық құбылыс кезінде жоғары импульсті кернеу берілген электродтар арасында жарылыс туып, әр түрлі физикалық құбылыстың кең көлемін қамтитын күрделі процесстер өтеді. Сонымен, электрогидравликалық әдісімен электр энергиясын механикалық энергияға айналдыру процесін үш сатыға бөлуге болады: разряд жарып өту алдындағы (не болмаса тоқ өткізу арнасын қалыптастыратын саты), арналық және разрядтан кейінгі. Арналық және разрядтан кейінгі сатыларды белсенді және енжарлы деп те атайды. Разряд жарып өту алдындағы саты электродтарға кернеу беру кезінен басталып, сұйықты электр разряды жарып өтуімен қатар, жіп тәрізді жарқырайтын түзінділер, яғни лидерлердің пайда болуымен аяқталады [3].

Келесі, белсенді саты, жоғары өткізгіштікке ие плазмалық каналда лидерлердің біреуінің дамуымен сипатталады. Көп мөлшерде энергияның (бірнеше бір немесе он микросекунд аралығында) тез бөлінуі нәтижесінде, жұмыс арнасындағы заттың температурасы қызып, бірнеше мыңдаған градусқа дейін көтеріліп, осындағы судың жылдамдығы бір секундта оннан жүз метрге дейін ұлғаяды. Мұндай ұлғаюдың нәтижесінде қарқынды гидродинамикалық ұйытқу пайда болады. Арналық немесе белсенді саты, тоқтың тоқтатылуымен аяқталып, енжарлы сатыға өтеді.

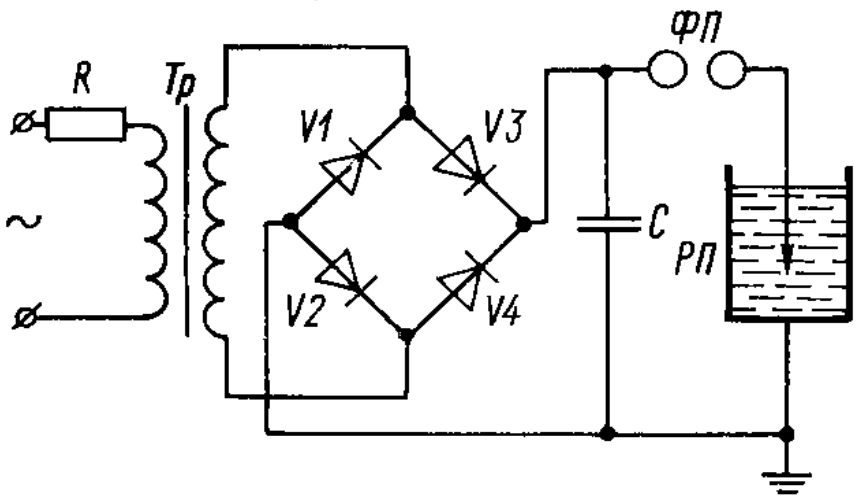
Сұйық ортадағы электр разряды кезінде өтетін физикалық процесстер жеткілікті көлемде қиын және әр түрлі. Оларды зерттеу қазіргі уақытта әлі де шегіне жетпеген.

ЭГЭ – ПӘК-і жоғары, электр энергиясын механикалық энергияға айналдыруды ешқандай аралық механикалық сатының көмегінсіз жүзеге асыратын жаңа өндірістік

әдіс. Бұл әдістің негізі келесідегідей: ашық немесе жабық ыдыстағы сұйық көлемінің ішінде жүзеге асырылғанда, арнайы қалыптасқан импульстік электр разряд (ұшқындық) зонасы айналасында өте жоғары гидравликалық қысым пайда болады, ол пайдалы механикалық жұмыс жасай алады, сонымен қатар түрлі физикалық және химиялық құбылыстар байқалады [4].

Электрлік сүлбеге ауалық ұшқынды аралықты қалыптастыру енгізілген. Сұйықта ионды өткізгіштікпен ұшқынды разрядтың сипатын өзгерту және оның механикалық әсерін бірден күшейту рұқсат етілген.

Электрогидравликалық соққыларды тудыру үшін электрлік энергияларды жинау сапасында конденсатормен қоректендіру көзін қосатын 1 – суретте сызбанұсқа ұсынылған.



R-зарядталған кедергі; T_p–трансформатор; V-түзетуші; $Ф_П$- қалыптасқан ұшқынды аралық; $Р_Г$ – сұйықтағы жұмыс істейтін және ұшқынды аралық;
С – жұмыс істейтін сыйымдылық - конденсатор

1 сурет – ЭГЭ-ні қалыптасқан бір аралықпен өндіру үшін электрлік сүлбесі

Қалыптасқан ауалы аралықта тесілу өздігінен пайда болатындықтан, конденсатордағы кернеу берілген мәніне дейін көтеріледі. Конденсатордағы қосалқы энергиялар, қысқа электрлік импульстің үлкен қуат түрінде бөлінетіндіктен, сұйықтағы жұмыс аралығында сәтті түседі. Процесс одан әрі қоректенетін трансформатордың қуатына тәуелді болатын берілген сыйымдылық пен кернеу мәндері жиілікпен қайталанады.

Электрогидравликалық процестегі қозатын жоғары гидравликалық қысым разрядқа қатысты мөлшері бойынша жоғалуының әсерінен тез түседі (оның арақашықтығына пропорционалды квадраты).

Тәжірибелік зерттеулер жүргізу үшін Шұбаркөл кен орны бассейнінен диаметрі 1-10мм аралығындағы көмір алынды (2 – сурет). Алынған көмір электрогидравликалық әдіс арқылы өңделді.

Механикалық жолмен ұсақталған көмірді жұмыс ұяшығына салмас бұрын элекрондық таразы арқылы массасы өлшеніп алынады. Әр түрлі зерттеулер үшін көмір әртүрлі массада қолданылды.

Көмірдің әр түрлі ұсақталған фракциялары 2 - суретте көрсетілген.

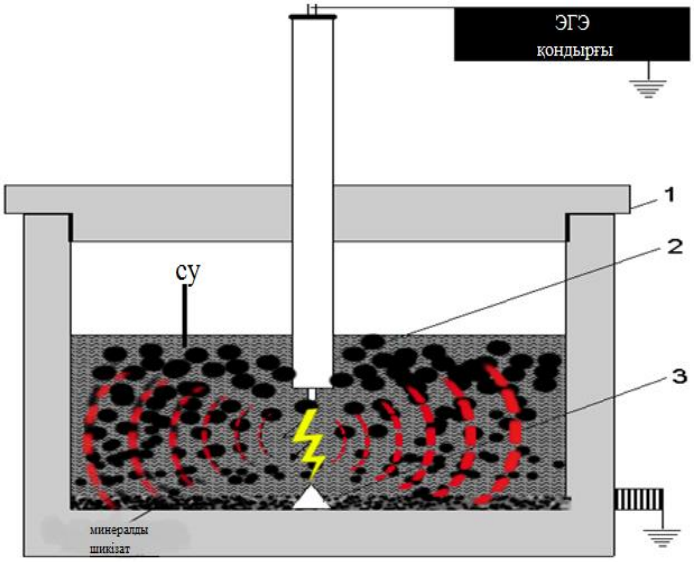
а) б) в)

2 сурет – Шұбаркөл көмірінің өңдеуге дейінгі әр түрлі фракциялары

Бұл суреттегі 3.5 а суретте өңдеуге дейінгі көмірдің фото суреті, фракция диаметрі $d_{фрак} = 4мм$, б-өңдеуге дейінгі диаметрі $d_{фрак} = 6мм$ көмір фракциясы, в-өңдеуге дейінгі диаметрі $d_{фрак} = 8мм$ көмір фракциясы.

Профессор Ж.С.Ақылбаев атындағы инженерлік жылуфизика кафедрасының гидродинамика және жылуалмасу зертханасында электрогидравликалық қондырғыда көмірді өңдеу үшін жұмыс ұяшығы жасалынды.

Ұяшық ішінде екі өлшегіш электорд орналасқан, оның біреуі қозғалмайтын, ал екіншісі электорд арқылы рететп отыруға болатын микрометрлік винтке орналастырылған. 3 – суретте көмір мен мұнай өнімдерін электрогидроимпульстік өңдеуге арналған ұяшықтың бейнесі көрсетілген.



1 – герметикалық қақпақ, 2 – оң полярлы электрод, 3 – теріс полярлы электрод

3 сурет – Ұсақтауға арналған жұмыс ұяшығы

Ұяшық жоғары изолляциялық материалдан жасалынған. Герметикалық жабылатын қақпақтан 1 тұрады. 1 қақпаққа жабындымен 2 оң полярлы электрод орнатылған, ол электрогидравликалық қондырғыға реттелетін разрядник көмегімен жоғарывольтты сым арқылы жалғанған. Теріс полярлы электрод ролін темір стержень 3 атқарады. Теріс полярлы электорд ыдыс ішіне орнатылған, ол жерлестірілген. Электрод арақашықтығы алынбалы қақпақтар көмегімен реттеледі.

Төменде тәжірибелік көмір үлгілерін алуға арналған әр түрлі көлемдегі илеуіштер бейнесі келтірілген. Зерттеу жұмыстарында пайдалынылған илеуіштердің фото суреті 4-суретте көрсетілген.

а)

ә)

б)

в)

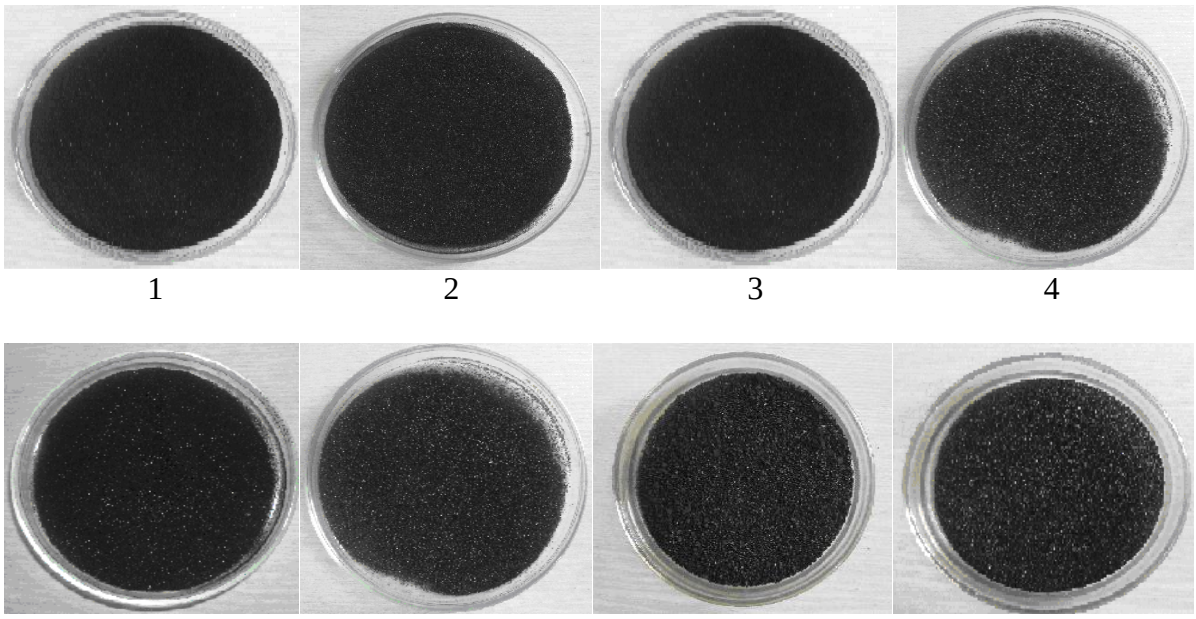
г)

ғ)

а- d=80мкр, ә - d=100мкр, б- d=200мкр, в- d=500мкр,
г- d=900мкр, ғ- d=2500 мкр

4 сурет – Әр түрлі көлемдегі илеуіштердің бейне суреті

Өңдеуден кейінгі көмірдің әр түрлі ұсақталған фракциялары 5 - суретте келтірілген.



5 сурет – Өңдеуден кейінгі көмірдің әр түрлі ұсақталған фракциясы

Берілген суретте 1 – разряд аралығы $l_p = 8мм$ болғандағы электрогидравликалық әдіспен өңделгеннен кейінгі өнімнің фото суреті, фракция диаметрі $d_{фрак} = 80мкр$, 2 - разряд аралығы $l_p = 8мм$ болғандағы электрогидравликалық әдіспен өңделгеннен кейінгі өнімнің фото суреті, фракция диаметрі $d_{фрак} = 140мкр$, 3 - разряд аралығы $l_p = 8мм$ болғандағы электрогидравликалық әдіспен өңделгеннен кейінгі өнімнің фото суреті, фракция диаметрі $d_{фрак} = 216мкр$, 4 - разряд аралығы $l_p = 8мм$ болғандағы электрогидравликалық әдіспен өңделгеннен кейінгі өнімнің фото суреті, фракция диаметрі $d_{фрак} = 315мкр$, 5 - разряд аралығы $l_p = 8мм$ болғандағы электрогидравликалық әдіспен өңделгеннен кейінгі өнімнің фото суреті, фракция диаметрі $d_{фрак} = 450мкр$, 6 - разряд аралығы $l_p = 8мм$ болғандағы электрогидравликалық әдіспен өңделгеннен кейінгі өнімнің фото суреті, фракция диаметрі $d_{фрак} = 800мкр$,7 - разряд аралығы $l_p = 8мм$ болғандағы электрогидравликалық әдіспен өңделгеннен кейінгі өнімнің фото суреті, фракция диаметрі $d_{фрак} = 900мкр$, 8 - разряд аралығы $l_p = 8мм$ болғандағы электрогидравликалық әдіспен өңделгеннен кейінгі өнімнің фото суреті, фракция диаметрі $d_{фрак} = 2500мкр$.

Әдебиеттер

1 Курец В.И., Усов А.Ф., Цукерман В.А. Электроимпульсная дезинтеграция материалов.- Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2002. – С. 82-92.
2 Макарова Г.Н., Харлампович Г.Д. Химическая технология твердых горючих ископаемых. М.: Химия, 1986.
3 Бедраль Н.Г., Обогащение углей: Учеб. Пособие для студентов вузов / - М.: Недра, 1978.- 224 с. – Библиогр.: С. 218 – 223.
4 Сухарников Ю. и др., Шламы флотации каменных углей как энергетическое топливо, Промышленность Казахстана. № 10. 2002. - 28-31

Разработка инновационной технологии эксплуатации гидрогенных месторождений урана

Цой С.
(Филиал РГП «НЦ КС РК» «ИГД им. Д.А. Кунаева, г. Алматы, Казахстан)

Предлагается способ подземного скважинного выщелачивания урана из массивов гидрогенных месторождений, включающий их вскрытие и эксплуатацию линейной системой «поршневых» скважин, с помощью которых в течение некоторого времени циклично (многократно) совершаются нагнетание и всасывание, образуя пульсационный фильтрационный поток биохимического раствора в массиве гидрогенного месторождения, что ускоряет процесс выщелачивания урана и повышает его концентрацию в продуктивном растворе, откачиваемом на дневную поверхность для переработки.

Ключевые слова: уран, добыча, эксплуатация, подземное выщелачивание, направленное бурение, поршневая скважина.

В настоящее время в странах основных производителей урана: США, Канаде, Австралии, Китае, России, Казахстане и Узбекистане разработка гидрогенных месторождений урана осуществляется только методом подземного скважинного выщелачивания (ПСВ), сущность которого заключается в том, что выщелачивающие химические растворы (H_2SO_4 + H_2O), нагнетаемые по закачным скважинам, фильтруются через поры и трещины в рудном массиве гидрогенного пласта урана до откачных скважин. В процессе фильтрации химические растворы, обогащаясь концентрацией урана путем его выщелачивания, становятся продуктивными растворами, которые откачиваются по откачным скважинам на дневную поверхность для их переработки до получения уранового концентрата.

При существующей технологии эксплуатации гидрогенных урановых месторождений приняты системы расположения технологических скважин: линейные или рядные (модель чередования скважин) и площадные или ячеистые (модель компактных скважин).

Рядные системы. Применение рядных систем имеет ряд существенных недостатков, таких как:

– большое количество дорогостоящих закачных и откачных скважин;

– большой расход серной кислоты: (1:60) (на 1кг концентрата урана расход 60 кг H_2SO_4);

– значительные потери как химических, так продуктивных растворов.

Площадные системы. По нашему мнению, заключения некоторых ученых и специалистов [1, 2, 3, 4, 5, 6] по поводу применения гексагональных и треугольных систем расположения технологических скважин для вскрытия и эксплуатации гидрогенных месторождений урана являются ошибочными. Доказательство того, что все площадные системы представляют собой линейные системы худшего типа, применение которых при строительстве и эксплуатации гидрогенных месторождений урана наносят крупномасштабный экономический ущерб, приведено в нашей работе [7, С.206-210].

Инновационная технология добычи продуктивных растворов урана

По конструктивному оформлению откачная скважина отличается от закачной скважины наличием установки глубинного насоса и отсутствием трубного отвода для подачи выщелачивающего раствора в массив гидрогенного пласта, приваренного сварочной работой к оголовнику скважины. Таким образом, откачная скважина с трубным отводом абсолютно свободно может выполнять функцию закачной скважины.

Откачную скважину, имеющую трубный отвод, приваренный к своему оголовнику, назовем ***поршневой*** скважиной [7, 8].

На основании возможности использования принципа работы поршневых скважин разработана инновационная технология добычи продуктивных растворов урана в условиях гидрогенных месторождений урана, сущность которой заключается в следующем.

Поток химического раствора, подаваемого по вертикально расположенной поршневой скважине вокруг ее, фильтруется в массиве гидрогенного уранового пласта по круговой площади. По истечению некоторого периода времени образующийся продуктивный раствор урана откачивается по этой же поршневой скважине на дневную поверхность для переработки.

На эксплуатационных блоках или участках без применения закачных скважин поршневые скважины размещаются однорядно или многорядно в зависимости от требуемой производственной мощности рудника.

Режим работы поршневых скважин принят выполнением следующих операций: время от времени проводится реверсирование потоков химических растворов, подаваемых в массив гидрогенного пласта.

При традиционной схеме разработки эксплуатационного блока площадью 120 × 480 м требуется применение 24 технологических скважин, в то время как при применении инновационной технологии добычи продуктивных растворов урана для разработки указанного блока требуется всего четыре поршневые скважины («рисунок 1»).

При применении поршневых скважин подача химического раствора в массив гидрогенного пласта осуществляется при его кавитационной обработке, в результате химические растворы подвергаются активации, при которой растворы подогреваются до 60°С. вода в химическом растворе становится хорошим растворителем, ускоряющим процесс выщелачивания, который еще происходит в тепловой среде, что позволяет значительно сократить расход серной кислоты до 30 % при подаче химического раствора в массив гидрогенного уранового пласта.

По предварительным расчетам для уранового рудника с годовым планом разработки 8 блоков площадью (120 × 480 м каждый) годовая экономическая эффективность по капитальному вложению может составить приблизительно 1 211 360 000 тг.

Настоящая инновационная технология добычи продуктивных урановых растворов обладает следующими преимуществами:

– не требует применения закачных скважин;
– предельно низкий уровень потерь и разубоживания как химических, так и продуктивных растворов;
– высокая интенсивность процесса выщелачивания;
– применение автоматической системы управления производственными процессами;
– уменьшение расхода серной кислоты до 30 %;
– сокращение продолжительности процесса закисления;
– увеличение концентрации урана в продуктивных растворах;
– предельно низкая себестоимость добычи единицы продуктивного раствора;
– получение крупномасштабной экономической эффективности.

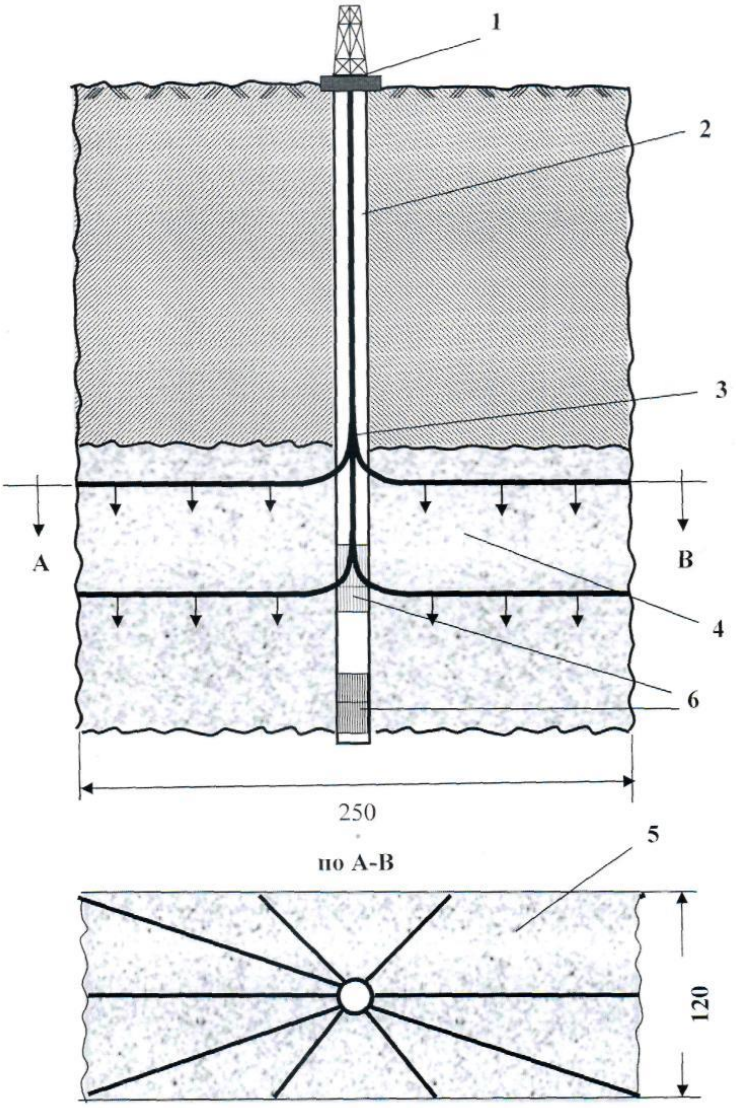
Все рассмотренные выше различные технологии получения продуктивных растворов урана не применимы для разработки гидротермальных месторождений полезных ископаемых, где руды являются монолитными, не обладающими свойством водопроницаемости. Нет никакой возможности получать отбитые руды и их измельчение на местах их залегания гидротермального месторождения. Если проводить взрывные работы для добычи руд гидротермального месторождения и их переработки,

то в результате получим только прострел, так как взрыв будет осуществлен в условиях отсутствия компенсационного пространства.

Разработка инновационной технологии эксплуатации гидрогенных месторождений урана по системе «Один блок – одна поршневая скважина»

Сущность инновационной технологии эксплуатации гидрогенных урановых месторождений по системе «Один блок - одна поршневая скважина» [7-10] заключается в следующем.

В центральной части площади каждого блока эксплуатационного поля урана с дневной поверхности проводится только одна поршневая скважина до плоскости водоупора. Рудная залежь по эффективной мощности разделяется на ряд горизонтальных слоев, расстояние между которыми принимается в зависимости от проницаемости массива гидрогенной урановой залежи. С внутренней стороны поршневой скважины, начиная с верхнего слоя, проводятся вокруг поршневой скважины линейные скважины направленного бурения до границы блока, как показано на рисунке 1.



1 – буровая площадка; 2 – поршневая скважина; 3 – направленное бурение; 4 – гидрогенная урановая залежь; 5 – прямая скважина под углом 3-5° для стока раствора; 6 – фильтр скважин

Рисунок 1 – Система «Один блок – одна поршневая скважина»

При подаче под напором химических растворов по слабо наклонным скважинам направленного бурения в массиве гидрогенной залежи происходит интенсивная фильтрация химических растворов и ускоряется процесс выщелачивания урана, образующиеся продуктивные растворы урана откачиваются по поршневой скважине на дневную поверхность для их переработки.

По истечению нескольких суток осуществляется подача химических растворов серной кислоты для выщелачивания полезных компонентов (металлов). При этом подача химических растворов осуществляется через кавитатор, с помощью которого эти растворы подвергаются процессу активации. В результате температура химического раствора повышается и вода в растворе становится хорошим растворителем, применение которого ускоряет процесс выщелачивания различных полезных компонентов из массива гидрогенного месторождения, что позволяет получить продуктивные растворы, которые будут откачиваться на дневную поверхность для их переработки («Рисунок 1»).

Преимущества:

1. Данная технология разработки гидрогенных урановых месторождений не имеет аналога в практике эксплуатации гидрогенных месторождений урана.
2. Обеспечение высокой рентабельности производства.
3. Обеспечение полноты извлечения урана.
4. Резкое сокращение продолжительности процесса закисления и выщелачивания.
5. Резкое уменьшение расходов химических растворов за счет применения активации выщелачивающих растворов.
6. Технология осуществляется при минимальных капитальных и эксплуатационных расходах.

На основании вышеизложенного, приходим к следующим выводам:

1. Площадные системы (гексагональные, треугольные и др.) являются линейными системами худшего типа, применение которых приносит колоссальный как экономический, так и материальный ущерб.
2. В отличие от заключений Казатомпрома о том, что «в зависимости от конфигурации урановорудного тела могут использоваться два различных типа вскрытия полигонов: линейный или гексагональный» [11], считаем, что следует отказаться от применения гексагональной системы расположения технологических скважин при вскрытии полигонов, как непригодной, приносящей колоссальный ущерб в экономической и социальной сферах.
3. Способ разработки инновационной технологии эксплуатации гидрогенных месторождений по системе «Один блок - одна поршневая скважина» является универсальной технологией, не имеющей аналога в мировой практике эксплуатации гидрогенных месторождений полезных ископаемых. Применение данной технологии позволит получить высокую экономическую эффективность и экологически чистое производство.

Источники

1 Аренс В.Ж. Геотехнологические методы добычи полезных ископаемых. – М.: Недра, 1975.
2 Лунев Л.И., Рудаков И.Е. Бесшахтные системы выщелачивания металлов / Обзорная информация Сер. Горное дело. – М.: Цветметинформация, 1974.
3 Добыча урана методом подземного выщелачивания (23 автора) / Под ред. В.А. Мамилова. – М.: Атомиздат, 1980. – 248 с.

4 Бровин К.Г., Грабовников В.А., Шумилин М.В., Языков В.Г. Прогноз, поиски, разведка и промышленная оценка месторождений урана для отработки подземным выщелачиванием. – Алматы: Ғылым, 1997. – 384 с.
5 Языков В.Г., Забасанов В.П., Петров Н.Н., Рогов Е.И., Рогов А.Е. Геология урана на месторождениях Казахстана. – Алматы: Казатомпром, 2001.
6 Электронный ресурс: http//www word world-nuclear.org/info/Nuclear-Fuel-Cycle/Mining-of Uranium/in situ-leach-Mining-of Uranium.
7 Цой С., Жусупбеков С.С. Основы разработки гидрогенных месторождений урана: Учебник для ВУЗов. – Алматы: Ассоциация высших учебных заведений РК, 2016. – 320 с.
8 Патент РК (11) №28587 (54). Способ вскрытия и эксплуатации гидрогенных месторождений урана / С.В. Цой, С.С. Жусупбеков, Г.М. Мутанов, Е.К. Майшинов и др. Бюл. №6 от 16.06.2014.
9 Инновационный патент РК (11) №31477. Способ разработки инновационной технологии эксплуатации гидрогенного месторождения по системе «Один блок – одна поршневая скважина» / С. Цой, Г.М. Мутанов, И.А. Казанский. - 2015.
10 10. Цой С., Тамбиев П.Г. Инновационные технологии добычи и переработки природного и техногенного сырья. – Алматы:ART DO, 2019. – 140 с.
11 Электронный ресурс: http: //kazatomprom.kz/ru/pages/metod.pv.

Инновационная технология добычи и переработки природного и техногенного сырья без применения хвостохранилища

Цой С[1]., Тамбиев П.Г[2]., Ниязова Ш.В.[3]
([1]Филиал «РГП НЦ КПМС РК» «ИГД им. Д.А. Кунаева», г. Алматы, Казахстан, [2]ТОО НПП «Интеррин», г. Алматы, Казахстан, [3]КазНИТУ им К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан)

Предлагается технология, позволяющая осуществлять все производственные процессы в местах непосредственной близости от добычи руд цветных металлов. Технология добычи руд основана на применении параболических зарядов ВВ в скважинах и возможности управления энергией взрыва, что позволяет увеличить эффективность взрыва в 2,5 раза по сравнению с цилиндрическим зарядом. Технология переработки предусматривает фильтрацию продуктивного раствора на пресс-фильтре гиперпрессования, в результате чего хвосты используются в качестве закладочного или строительного материала, что позволяет исключить наличие хвостохранилища.

Ключевые слова: добыча, переработка, биохимическое выщелачивание, параболический заряд, закладочный и строительный материал, хвостохранилище.

Как известно, традиционный метод эксплуатации месторождений полезных ископаемых основан на единой системе «Рудник - обогатительная фабрика». Однако в настоящее время в условиях роста цен на энергоносители и транспорт система «Рудник - обогатительная фабрика» представляет собой производство с низкой эффективностью из-за больших капитальных и эксплуатационных расходов, связанных с подземным и надземным транспортом, устройством околоствольных дворов с подземными бункерами, подъемом и строительством обогатительных фабрик, хвостохранилищ, а также закладочными работами. При вторичной переработке хвостов обогащения и некондиционных руд, складированных на отвалах на дневной поверхности, обычно применяют метод кучного выщелачивания, который требует больших средств для защиты окружающей среды.

В настоящее время функционируют также подземные обогатительные фабрики, работающие по традиционной схеме обогащения руд флотационным методом, в Канаде (рудники «Сонро», «Джокер Флэте», «Мидлозиан»), США (рудник «ИГЛ МАЙН»), Перу (рудник «Мадригал»), Чили (рудник «Рио Бланко»), Франции (рудник «Сало»), Италии (рудник «Сала фосса»), ЮАР (рудник «Вестерн ДийЛевелз»), Болгарии (рудник «Оброчище») и Гренландии [1-3]. При работе подземной обогатительной фабрики с применением существующей технологии обогащения руд, хвостохранилище может быть размещено либо на дневной поверхности, либо в специально пройденной выработке. Последний вариант, т.е. строительство подземного хвостохранилища, не может быть принят, во-первых, из-за технической трудности строительства гидротехнического сооружения, требующего большого объема свободного пространства для его размещения, во-вторых, этот вариант не отвечает требованиям экологии и техники безопасности. Таким образом, остается единственный вариант размещения хвостохранилища - на дневной поверхности. Этот вариант вполне приемлем с точки зрения технической возможности, соблюдения техники безопасности, а также допустимых размеров как капитальных, так и эксплуатационных затрат. Однако хвостохранилища на поверхности не только занимают большие территории земельных участков, но и требуют больших материальных и денежных средств на их строительство и содержание.

В Республике Казахстан площади отходов цветной металлургии составляют около 15 тыс. га, из них отвалы горных пород – 8 тыс. га, хвосты обогатительных фабрик – около 6 тыс. га и отвалы металлургических заводов – более 500 га [4].

В процессе обогащения кондиционных руд образуются отходы производства, складируемые в хвосто- и шламохранилища. Так, при обогащении руд цветных металлов выход хвостов составляет 92-96 %, а железных и марганцевых руд — 50-70 %. С каждой тонной хвостов с обогатительных фабрик удаляется от 3 до 10 $м^3$ сточной воды. На удаление и хранение отходов обогащения затрачивается в среднем 5-8 % стоимости производимой продукции [5]. Непрерывный сброс пульпы в хвосто- и шламохранилища и золоотвалы и отсутствие противофильтрационных экранов в ложе и ограждающих дамбах вызывают значительные потери воды от общего объема жидкой фазы. В результате этого окружающие территории подвергаются интенсивному подтоплению, а подземные воды — загрязнению до еще более высоких концентраций солей тяжелых металлов. Негативное воздействие перечисленных выше техногенных объектов не ограничивается только загрязнением подземных вод. Не менее значительный ущерб окружающей среде причиняет снос пыли с отвалов и сухих пляжей хвостохранилищ и золоотвалов. Крайняя опасность наземного размещения техногенных образований заключается в том, что их отрицательное воздействие на окружающую среду осуществляется в течение очень длительного периода.

Такие хвостохранилища не только занимают плодородные земельные участки большого размера, но и постоянно служат источниками загрязнения окружающей среды, мало того, порой в случае прорыва дамбы бывают причиной катастроф, образуя селевой поток. К примеру, за последние десятилетия прорыв дамбы хвостохранилища произошел на Кустанайском медно-аммиачном заводе (1981), Стебниковой калийной обогатительной фабрике (1983 г.), Магнитогорском металлургическом комбинате (1992), золоторудном месторождении Бая-Маре (Румыния, 2000), Карамкенском хвостохранилище цианидов (Магаданская область, 2009), Абагурской аглофабрике (Кемеровская область, 2012), руднике "Пионер" (г. Петропавловск Амурской области, 2013), руднике Маунт Полли (Канада, 2014), Минас-Жерайс (Бразилия, 2015), Риддерском ГОК ТОО «Казцинк» (2016), железорудном предприятии Corrego de Feijao в штате Минас-Жерайс (Бразилия, 2019). Это далеко не полный список катастрофический событий, приведших к трагическим последствиям в виде человеческих жертв, колоссальному экономическому и экологическому ущербу. По мнению экспертов в ближайшие годы число аналогичных аварий в мире может возрасти, так как добывающие компании не заинтересованы в обработке низкосортной руды и предпочитают сваливать ее в искусственные резервуары.

Принципиальным недостатком ныне действующих технологий является извлечение одного полезного компонента при высоком содержании сопутствующих полезных компонентов, которые уходят в отходы. На отечественных предприятиях горно-металлургического комплекса в отвалах накоплены сейчас остродефицитные полезные компоненты, ценность которых составляет 25-50 % от суммарной ценности добытого минерального сырья. С другой стороны, несовершенство функционирующих технологий перерабатываемого сырья приводит к накоплению в отвалах вредных тяжелых металлов, радионуклидов, продуктов разложения технологических реагентов и других вредных веществ, что не позволяет использовать их в промышленно-гражданском и дорожном строительстве.

В перспективе главной задачей горно-обогатительных и металлургических производств должна стать минимизация поступления металлосодержащих отходов в отвалы за счет снижения потерь металлов на всех технологических циклах: от добычи и обогащения до металлургического передела.

В условиях рыночной экономики в целях максимального повышения рентабельности горного производства и получения высокой конкурентоспособности

конечной продукции необходимо подойти к нестандартному решению всего комплекса поднятых вопросов, которое должно исходить из совершенно новой концепции, отличающейся от той, на которой основан традиционный метод эксплуатации месторождений полезных ископаемых.

В качестве основной идеи новой концепции горного производства нами выдвинут тезис: **«ПОЛНАЯ ДОБЫЧА И ПЕРЕРАБОТКА РУД БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ ХВОСТОХРАНИЛИЩА (РУДОПОДГОТОВКА, ОБОГАЩЕНИЕ ИЛИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ) ДОЛЖНА БЫТЬ ОСУЩЕСТВЛЕНА НА МЕСТАХ ИХ ДОБЫЧИ КАК НЕПРЕРЫВНЫЙ ПРОЦЕСС ГОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА»** (Патент РК (11) №11337) [6].

На руднике будущего все производственные процессы (отбойка руды, ее доставка, грохочение, дробление, измельчение, флотация или выщелачивание, закладка выработанного пространства) рассматриваются как единая технология горного производства и выполняются непрерывно в местах непосредственной близости от добычи руд цветных металлов. Это гарантирует высокую надежность функционирования технологических процессов, безотходное экологически чистое производство без потери полезных компонентов, а также получение высоких технико-экономических показателей при валовой добыче и переработке руд геологических запасов месторождения без разделения на балансовые и забалансовые запасы.

Инновационная технология добычи руд. Основным методом добычи руд является буровзрывные работы (БВР). Качество БВР в основном зависит от эффективного управления энергией взрыва.

Сущность разработанной технологии заключается в том, что добыча руд как при подземной, так и открытой разработках осуществляется взрыванием параболических зарядов ВВ, как в вертикальных, так и в горизонтальных скважинах. Применение параболических зарядов ВВ в скважинах позволяет получить высокую экономическую эффективность за счет усиления давления детонационной волны в сторону кумулятивной выемки при параболическом кумулятиве происходит в 2,5 раза больше, чем при взрыве цилиндрического заряда в скважинах. Следовательно, и энергия разрушения усиливается в эту сторону в 2,5 раза, что приводит к экономии ВВ в 2,5 раза. Кроме указанного, энергия взрыва параболического заряда управляема [7]. Для полноты использования энергии взрыва нами разработана забойка с волновым отражателем, применение которой позволяет получить значительный экономический эффект: на 30 % экономия ВВ, 30 % объема буровзрывных работ и 30 % энергии на дробление руды [8].

Инновационная технология переработки природного и техногенного сырья без применения хвостохранилищ [9].

В последние годы во многих странах мира на карьерах при добыче и переработке минерального сырья нашли широкое применение компактные модульные стационарные и передвижные на гусеничном или на колесном ходу перерабатывающие комплексы, состоящие из различных технологических модулей. Ведущими фирмами в мире по производству модульных комплексов, состоящих из полного набора модулей, обеспечивающих осуществление всех технологических операций от дробления руды до получения концентратов, являются «Humbolt-wetag» (Германия), «Swedala» (Швеция), «Lokomo» (Финляндия). Они же выпускают автономные дизельные электростанции, обеспечивающие работу модульных комплексов в полевых условиях.

Считаем, что можно использовать обогатительный комплекс модульного типа, размещенный полностью под землей, непосредственно в районе добычи руд. В основе обогатительного комплекса лежит использование модульной фабрики, которую можно перемещать по мере изменения мест ведения горных работ. В связи с созданием

подземного обогатительного комплекса модульного типа на каждом этаже шахтного поля весь объем отбитой руды перерабатывается в непосредственной близости от места ее добычи. В таком случае между очистными выработками и околоствольным двором сохраняется небольшой объем грузопотоков добытых руд и пустых пород из забоев подготовительных выработок. Расчет показывает, что в качестве подвижного транспорта могут быть приняты автосамосвалы типа МоАЗ и несколько легковых машин типа маршрутного такси для перевозки людей по участкам.

Как видно, на руднике будущего может быть практически ликвидирован рудничный электровозный транспорт. Вся технологическая схема рудника будущего позволяет проведение горных выработок приемлемого сечения, ликвидацию рельсовых путей, контактных сетей, зарядной станции и дорогостоящих электровозов, а также скипового ствола со всеми наземными и подземными сооружениями. В итоге в десятки раз снижаются капитальные и эксплуатационные расходы по рудничному транспорту, подъему и упрощаются организационные мероприятия, связанные с ними.

Учитывая ущерб, наносимый хвостохранилищами на поверхности, следует, что основной задачей при создании рудника будущего является необходимость разработки такой технологии обогащения руд, которая позволила бы исключить строительство гидротехнических сооружений для хранения хвостов-шламов, т.е. строить как наземные, так и подземные обогатительные фабрики без хвостохранилищ.

Новизна предлагаемого способа технологии обогащения руд в подземных обогатительных фабриках заключается в способе получения из хвостовой пульпы полусухих, твердых кусковых кек-хвостов, используемых в качестве как и закладочного, так и строительного материала, что позволяет также ликвидировать хвостохранилища [10].

Технологическая схема переработки руд цветных металлов без применения хвостохранилища («рисунок 1») может быть описана следующим образом:

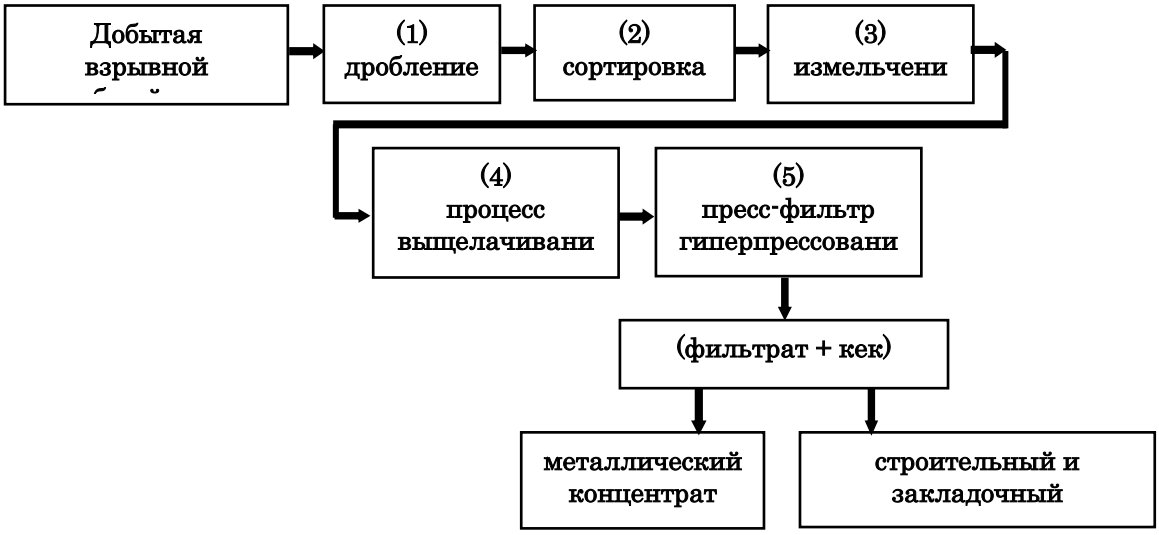


Рисунок 1 – Технологическая схема переработки руд цветных металлов

(1) Весь объем добытой руды подвергается стадийному дроблению до кусковатости 20-30мм.

(2) Сортировка дробленой руды осуществляется люминесцентным сепаратором. В результате получим до 30 % пустых пород из всего объема дробленой руды, которые используются в качестве закладочного материала выработанного пространства или же строительных материалов.

(3) Измельчение руд до 74 мк для подготовки проведения процесса выщелачивания металлов из пульпы. Переизмельчение запрещается.

(4) Процесс выщелачивания металлов из пульпы (смеси измельченной руды с биохимическим или химическим раствором). Согласно лабораторным исследованиям при применении биохимического выщелачивания получим концентрацию металла в продуктивном растворе на 20 ± 25 % больше, чем при применении химического выщелачивания. В качестве биоклетки принимается *ferrooxidans* + аэрация воздуха (O_2). Для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов температура биохимического раствора должна быть в пределах от +15 до 45° С. Для ускорения окислительного процесса и выщелачивания весь поток пульпы должен находится в турбулентном циркуляционном режиме с большим числом Рейнольдса (активация), в течение некоторого времени до получения требуемой концентрации растворенных металлов [11].

(5) По достижению требуемой концентрации растворенных металлов весь объем продуктивного раствора подвергается фильтрации на пресс-фильтре гиперпрессования. Из полученного фильтрата концентраты различных металлов извлекаются с помощью известных методов гидрометаллургии. Полученные хвосты (кек) перемешиваются в смесителе с цементным раствором требуемого количества, после чего пропускаются через пресс-фильтр гиперпрессования. В результате получаются полусухие хвосты (кек) влажностью не более 10 %, которые используются в качестве закладочного материала выработанного пространства, либо для производства строительных материалов.

Таким образом, весь объем пустых пород, полученных после сортировки, и хвостов (кек) после гиперпрессования, используется в полном объеме. Следовательно, отпадает необходимость наличия хвостохранилища.

Источники

1 Абрамов В.Ф., Лушников В.И., Сажнеев А.А. Опыт разработки месторождений с подземным обогащением руды на зарубежных рудниках // Цветная металлургия. – 1984, № 12.

2 Кармазин В.И., Кармазин В.В. Основные принципы создания экологически безопасных горно-обогатительных комбинатов // В кн.: Комплексное освоение месторождений твердых полезных ископаемых. - Выпуск 2. - М.: Информационно-аналитический центр горных наук, 1992.

3 Семигин Р.И., Шварц Ю.Д., Зицер И.С. Геоэкология горного производства. Рациональное землепользование // В кн.: Экологические проблемы горного производства, переработка и размещение отходов. Вторая научно-техническая конференция. - М.: Московский государственный горный университет, 1995.

4 Жараспаев М., Кульдеев Е.И., Әділғазы Қ., А.Қ. Жумабаева. Влияние выбросов на окружающую среду при разработке месторождений минерального сырья // Изв. Нац. Акад. наук. Серия геологии и технических наук. – 2014, № 2. - С.75-60.

5 Сейдалы А.С. Кадастровая оценка техногенных образований Казахстана // Горный журнал Казахстана. – 2004, № 3. - С. 2-4.

6 Цой С. Основы проектирования рудника будущего: Учебное пособие. - Алматы: Signet Print, 2011. - 516 с.

7 Инновационный патент РК № 21032. Способ формирования кумулятивного заряда / Цой С., Байысбеков Ш.Б. Ниязова Ш.В., Цой Л.С. Бюлл. №3, 2009. (16.03.2009).

8 Инновационный патент РК № 18008. Забойка с волновым отражателем / Цой С., Ниязова Ш.В., Цой Л.С. от 15.09.2006.

9 Цой С., Тамбиев П.Г. Инновационные технологии добычи и переработки природного и техногенного сырья. – Алматы:ART DO, 2019. – 140 с.

10 Инновационный патент РК № 29986. Способ инновационной технологии переработки природного и техногенного сырья / Цой С., Мамытбеков Г.К., Мутанов Г.М., Жусупбеков С.С., Ниязова Ш.В. и др.; опубл. Бюлл. № 6, 2015.
11 Инновационный патент РК № 21941. Способ выщелачивания металлов в турбулентном циркуляционном потоке. E21B 43/2, (2008/14.11) / Цой С., Ниязова Ш.В., Байысбеков Ш.Б., Курманкожаев А. и др. Бюлл. № 12 (1), 2009.

Управление подземными угледобывающими комплексами как большими иерархическими системами

Фешин Б.Н., Брейдо И.В.
(Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан)

Подземные угледобывающие комплексы обеспечивают исходным продуктом обогатительные фабрики и коксохимическое производство предприятий черной металлургии. Использование иерархических супервизорных систем управления и методов теории оптимального управления многосвязными объектами по критериям динамической нагруженности, технологической безопасности, ресурсо- и энергосбережения позволяют на уровне технологического процесса обеспечить качество продукта и рациональную эксплуатацию техники.

Ключевые слова: шахта, уголь, добыча, многосвязная система, иерархия, управление, супервизор, критерии, ресурс, оптимальная, данные, модель, имитация, предсказание.

Предметом научно-технического исследования являются угледобывающие комплексы для пологих и наклонных пластов средней и выше средней мощности, разрабатываемых в шахтах, опасных по выбросу газа и пыли [1]. Технологические процессы, связанные с добычей полезных ископаемых подземным способом, осуществляются машинами и механизмами, объединенными конструктивно, внешней средой и горным массивом, а также каналами передачи энергии, контрольной, сигнализирующей и управляющей информации.

В состав горнодобывающих комплексов входят: добычные комбайны (угледобывающие машины - УМ) с управляемыми электроприводами исполнительных органов и механизмов подачи; лавные скребковые конвейеры; маслонасосные станции; гидромеханизированные крепи в количестве 100-150шт.; скребковые и ленточные конвейеры, транспортирующие уголь добытый в очистном забое; система электроснабжения потребителей очистного забоя; системы локальной автоматики очистного забоя и горных машин. Угледобывающий комбайн как многосвязный объект автоматического регулирования электроприводами исполнительных органов и механизмов подачи средствами локальной автоматики обеспечивает энергосбережение и качество добываемого угля. Режимы работы добычных машин определяются случайным характером изменения прочностных свойств угля, а также наличием в угольном массиве твердых включений, трещин и характером их распределения. В результате силы сопротивления угля резанию носят неупорядоченный, стохастический характер. Так как горнодобывающие комплексы являются основой угольных шахт, то низкая надежность машин, высокая металлоемкость и энергоемкость, снижают конкурентоспособность предприятия и всех горнодобывающих отраслей в жестких условиях рыночных моделей экономики, развивающихся в странах СНГ.

Сформулированные в трудах академика А. М. Терпигорева минимальный и максимальный варианты автоматизации врубовых машин в последующих исследованиях получили дальнейшее развитие и в настоящее время общепризнанными задачами автоматизации УМ являются следующие:

– повышение производительности УМ за счет более полного использования по мощности их электродвигателей и работа в режиме минимальных удельных энергозатрат;
– увеличение надежности и срока службы машин;
– обеспечение щадящих режимов работы электроприводов;
– автоматическое управление режимами работы машин;
– улучшение сортности угля;

– снижение расхода материальных ресурсов машин (режущего инструмента тяговых цепей, скребков и т.п.).

Доказано, что максимальная производительность УМ обеспечивается при минимальных энергозатратах на резание. При этом обеспечивается лучшая сортность угля и минимальный износ инструмента. Возможны следующие варианты автоматического регулирования режимов работы (нагрузки) угледобывающих машин:

– изменение скорости подачи при неизменной скорости резания (минимальный вариант), $v_р$ = const, $v_п$ = var;

– изменение скорости резания при неизменной скорости подачи, $v_р$ = var, $v_п$ = const;

– согласованное изменение скорости резания и скорости подачи, при которых их соотношение остается неизменным за весь период работы машины (параметрическая оптимизация), $v_р/v_п$ = const;

– одновременное регулирование скоростей резания и подачи с поддержанием их оптимального соотношения (максимальный вариант), $v_р$ = var, $v_п$ = var.

Для существенного повышения эффективности горного производства необходимо качественное изменение горнодобывающей техники и их систем управления. Анализ мировой практики показывает, что преодоление негативных явлений, имевших место в связи с резким возрастанием стоимости энергоносителей, происходило за счет создания новых энерго- и ресурсосберегающих информационных технологий на базе регулируемых электроприводов и средств электронно-вычислительной техники, позволяющих осуществить сложные оптимальные, по критериям энергосбережения и динамической нагруженности, законы управления машинами. Эти задачи решаются локальными автоматизированными электроприводами (АЭП) отдельных машин, но конструктивные решения горных комплексов и локальных АЭП машин характеризуются наличием существенных взаимосвязей через угольный массив и по каналам управляющих воздействий, что делает АЭП горных машин (комплексов) многосвязными динамическими объектами с особыми собственными свойствами и характеристиками. Управление АЭП горных машин как многосвязными объектами, до настоящего времени не получило достаточно полного решения не только на этапах технической реализации и эксплуатации, но и на стадиях исследования и проектирования. Предлагаются решения проблемы на основе супервизорных многосвязных систем управления АЭП горных машин, которые должны: для АЭП горных машин очистных участков угольных шахт как объектов, взаимосвязанных конструктивно, технологически и информационно, на основании реально измеряемой информации, с помощью математических моделей и имеющихся данных об угольном массиве, восстановить реальное динамическое состояние машин и сформировать оптимальные задающие воздействияна локальные АЭП горных машин по различным критериям качества. Такая система управления автоматизированных электроприводов горных машин названа супервизорной (super (лат) - сверху, visio (лат) - видеть, то есть: наблюдающая (видящая) сверху) [1].

Иерархическая супервизорная система управления угледобывающим комплексом реализуется на управляющем вычислительном комплексе (УВК), установленном в диспетчерской шахты. Системы сбора, обработки и хранения информации о работе электроприводов, механизмов и горных машин, а также программно-алгоритмические средства восстановления и прогнозирования состояния электроприводов и горных машин обеспечивают решение задач многокритериальной оптимизации режимов работы очистного забоя и добычного участка в целом. При этом супервизорное управление угледобывающим комплексом (как «большой» иерархической системой) сводится к выполнению следующих основных этапов.

1. Администратор и супервизор многосвязной системы автоматического управления (МСАУ) автоматизированными электроприводами горных машин

идентифицирует состояние комбайна, конвейерных установок и масло- насосных станций в очистном забое.

2. В супервизор поступают данные о местоположении комбайна в забое, а также данные о состоянии: аэрогазовой среды в забое, на свежей и исходящей струях участка; транспортной сети участка и шахты; характеристиках потоков электрической энергии по добычному участку и шахте; тренды выходных сигналов машин как объектов многосвязного управления (ОМУ).

3. В УВК супервизор извлекает из априорной базы данных математические модели ОМУ, характеристики угольного массива, фактические (на момент анализа) уровни долговечности машин и заданные планы по отгрузке угля добычным участком.

4. В УВК решаются задачи: построения многосвязных моделей; исследования моделей; оценки адекватности; выбора критериев качества локальных систем управления, МСАУ и целевых функций управления ОМУ; восстановления координат пространства состояний; оценки достоверности идентификации возмущений; идентификации параметров ОМУ; синтеза оптимальных управлений динамической нагруженностью ОМУ; оценки возможного диапазона изменения долговечности ОМУ.

5. Осуществляется реализация оптимальных управлений, обеспечивающих работу ОМУ с учетом фактической долговечности и с необходимостью обеспечения заданной производительности участка по добыче угля.

На рисунке 1 приводится функциональная схема иерархической супервизорной системы управления угледобывающим комплексом.

Принципы построения перспективных автоматизированных электромеханических комплексов (АЭУК) были отработаны в период 1980-1990гг. в отделе электропривода ИГД им. А. А. Скочинского под научным руководством Э. Г. Крауса. Цель разработки АЭУК заключалась в создании средств, позволяющих повысить производительность труда, ресурс надежности и долговечности машин и механизмов, уменьшающих себестоимость и энергопотребление на 1 т угля, улучшающих условия работы при подземной добыче угля. Автоматизированный электромеханический угледобывающий комплекс рассматривался как гибкая производственная система, конструируемую на базе полупроводникового электропривода и управляющих ЭВМ. В АЭУК осуществлялось совместное автоматизированное управление угледобывающей машиной, конвейерными установками, маслонасосными станциями, механизированной крепью путем автоматического поиска оптимальных режимов их работы и оптимальной траектории вождения комплекса в пространстве. Прогнозирование оптимальных управлений электроприводами угледобывающей машины, с целью минимизации динамической нагруженности конструктивных элементов, в детерминированных режимах осуществляется по координатам пространства состояний путем минимизации интегрального квадратичного критерия качества.

Это известная в теории оптимального управления задача аналитического конструирования регулятора состояния впервые поставленная в работах А. М. Летова, Н. Н. Красовского, Р. Калмана. Задача не может быть решена аналитически, так как в процессе достижения результата необходимо решать алгебраические и дифференциальные уравнения Риккати, порядок которых равен квадрату размерности математической модели многосвязного объекта – УМ. Прогнозирование оптимальных управлений при стохастических возмущениях и помехах, обусловленных свойствами угольного пласта, решается на основе теоремы разделения [2], смысл которой заключается в построении фильтра Калмана-Бьюси, прогнозирующего оценку вектора координат пространства состояний объекта X(t) – УМ, по реально измеряемых координат вектора выхода Z(t). Стохастический регулятор представляет собой последовательное соединение оптимального линейного фильтра для оценки состояния объекта и детерминированного оптимального регулятора.

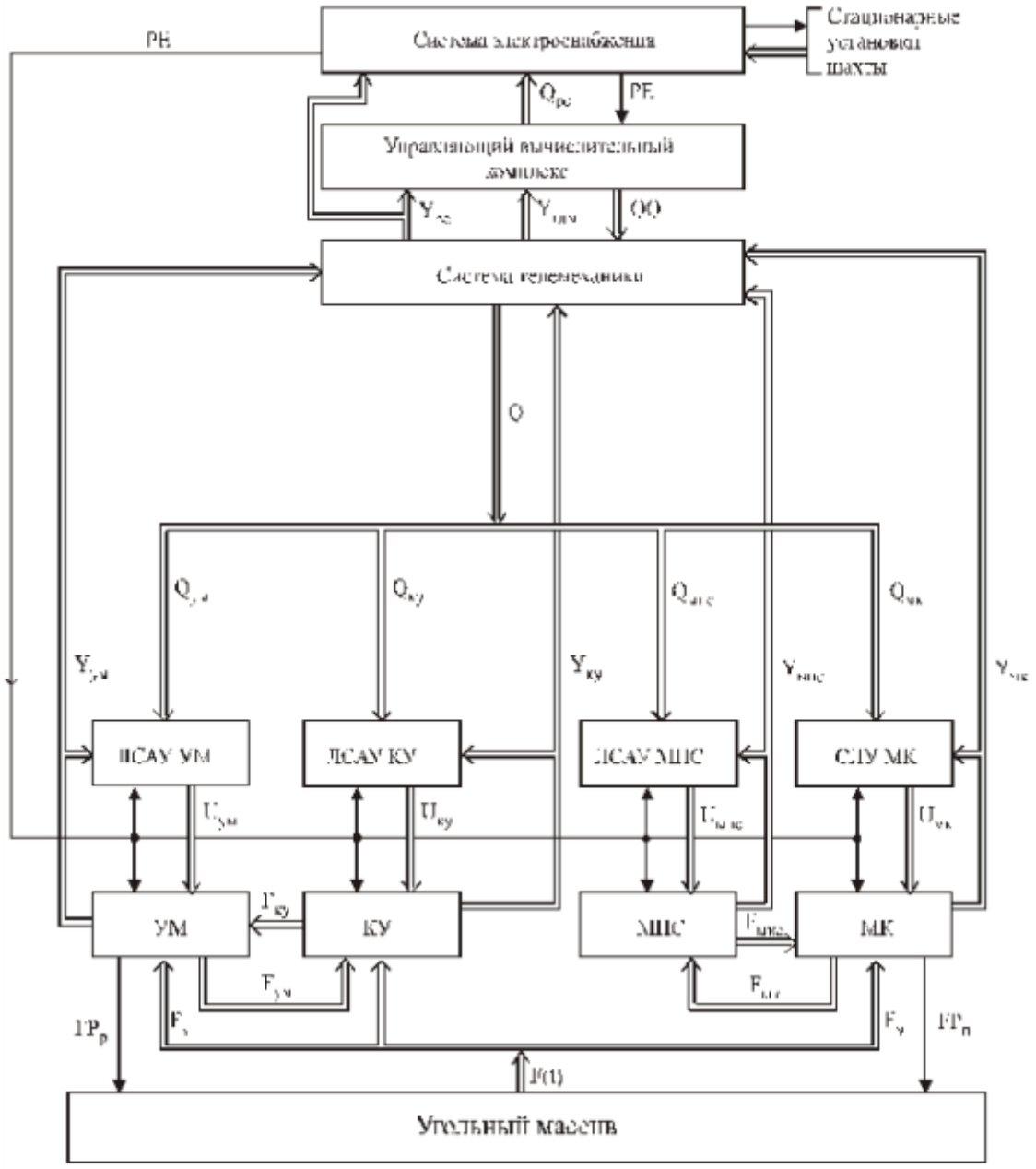


Рисунок 1 – Функциональная схема иерархической супервизорной системы управления угледобывающим комплексом

Как и в детерминированных режимах УМ (а это происходит в момент пуска и остановки машины), для реализации стохастического регулятора необходимо решать уравнения Риккати большой размерности. Качественная работа УМ возможна только в совместной работе горных машин. Это достижимо путем оптимизации множества Θ(t) критериев работы статические и динамические режимов работы машин: ΘМ1 – реально

измеряемых координат машин; ΘМ2 – оценок, формируемых как реакция на воздействия, близкие к ступенчатым; ΘМ3 – оценок, являющихся абсолютными максимальными выбросами координат машин; ΘМ4 – статистических оценок измеряемых координат; ΘМ5 – оценок, получаемых расчетным путем (см. рисунок 1).

В управляющей ЭВМ концентрируется априорная и апостериорная информация по режимам работы машин в течение всего периода эксплуатации. Там же осуществляется в виртуальной постановке построение оптимальных управлений для каждой машины с учетом остаточного ресурс и надежности конструктивных элементов машин и требуемой производительности добычного участка по методике, разработанной в [2]. Многокритериальная оптимизация, проводимая в супервизорном ядре (в УЭВМ) предполагает приоритетную оценку критериев и ограничений, связанных с безопасностью добычи угля. Виртуальное прогнозирование в иерархической системе супервизорного управления снимает какие-либо ограничения на размерность математических моделей, на объемы детерминированных и стохастических данных, на сложность численных алгоритмов построения оптимальных управлений. Прогнозируемые задающие и управляющие воздействия анализируются методами искусственного интеллекта, а затем (в автоматических и автоматизированных режимах) используются для реализации элементами локальной автоматики угледобывающего комплекса. Принципиально важной является функция контроля и мониторинга параметров угледобывающего комплекса средствами иерархической супервизорной системы, здесь не последнюю роль играют подсистемы восстановления ненаблюдаемых координат средствами имитационного моделирования.

Источники

1 Фешин Б.Н. Многосвязные супервизорные системы управления горнодобывающими машинами: Монография / Б.Н. Фешин. Карагандинский государственный технический университет. Караганда: Изд-во КарГТУ, 2018. – 165 с.

2 Фешин Б.Н. Супервизорные многосвязные системы управления электротехническими комплексами горных предприятий. – Алматы: Гига Трейд, 2011. – 232 с.

Методика расчета параметров буровзрывных работ

Шонтаев Д.С.[1] , Шонтаев А.Д.[2], Малыбаев Н.С.[2], Арапова Н.К.[1], Қоңқыбаева А.Н.[1]

([1]Казахский агротехнический университет им. С.Сейфуллина, г. Нур-Султан, Казахстан, [2]Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан)

Предлагается методика расчета параметров буровзрывных работ, при разных видах и расположениях шпуров в забое.

Ключевые слова: расположение шпуров, буровзрывные работы, контур шпура, сечение забоя, заряд почвенных и отбойных шпуров

Для комплексов цикличного действия мобильного, полуагрегатного и агрегатного типов, как правило, применяют традиционный способ ведения буровзрывных работ, характеризующийся врубовыми схемами расположения шпуров в забое. Комплект шпуров на забой при таких схемах состоит из нескольких групп шпуров: врубовые, вспомогательные или отбойные, контурные и почвенные шпуры. В соответствии с назначением указанных групп шпуров основные параметры их расположения и вес заряда шпуров каждой группы будут различны. Поэтому приведенная ниже методика расчета предусматривает определения параметров каждой группы шпуров.

Задачей расчета параметров взрывной отбойки является определение числа и взаимного расположения шпуров в забое, веса заряда. Методика учитывает крепость и структуру пород, тип и характеристику ВВ, сечение выработки, поэтому может быть применена не только для условий рудника «Жолымбет».

Необходимое число шпуров *N* на забой (рисунок 1) определяется суммой числа шпуров каждой группы по формуле (1):

$$N = N_k + N_n + N_a + N_{вр} \quad (1)$$

где:

$N_k, N_n, N_a, N_{вр}$- число контурных, почвенных, отбойных, и врубовых шпуров соответственно, шт.

Число контурных шпуров получим из выражения (2):

$$N_k = (P_k - 2W_n)/a_k + 1 \quad (2)$$

где:

P_k - периметр выработки по линии расположения контурных шпуров;

W_n – ЛНС почвенных (отбойных) шпуров, м;

a_k- расстояние между шпурами, м. Принимаемое по таблице 1.

ЛНС контурных шпуров вычисляется следующим образом:

$$W_k = a_k/k_k \quad (3)$$

где:

K_k – коэффициент сближения контурных зарядов в зависимости от крепости породы:

f	4-6	7-9	10-14	15-18	18-20
K_k	0.9	0.85	0.8	0.75	0.75

Площадь сечения забоя, взрываемая контурными зарядами:

$$S_k = P_k^c W_k;\ \ S_k = (P_k - 2W_n)W_k - 2{W_k}^2 \quad (4)$$

где:
P_k^c – средний периметр для контурных шпуров, м.

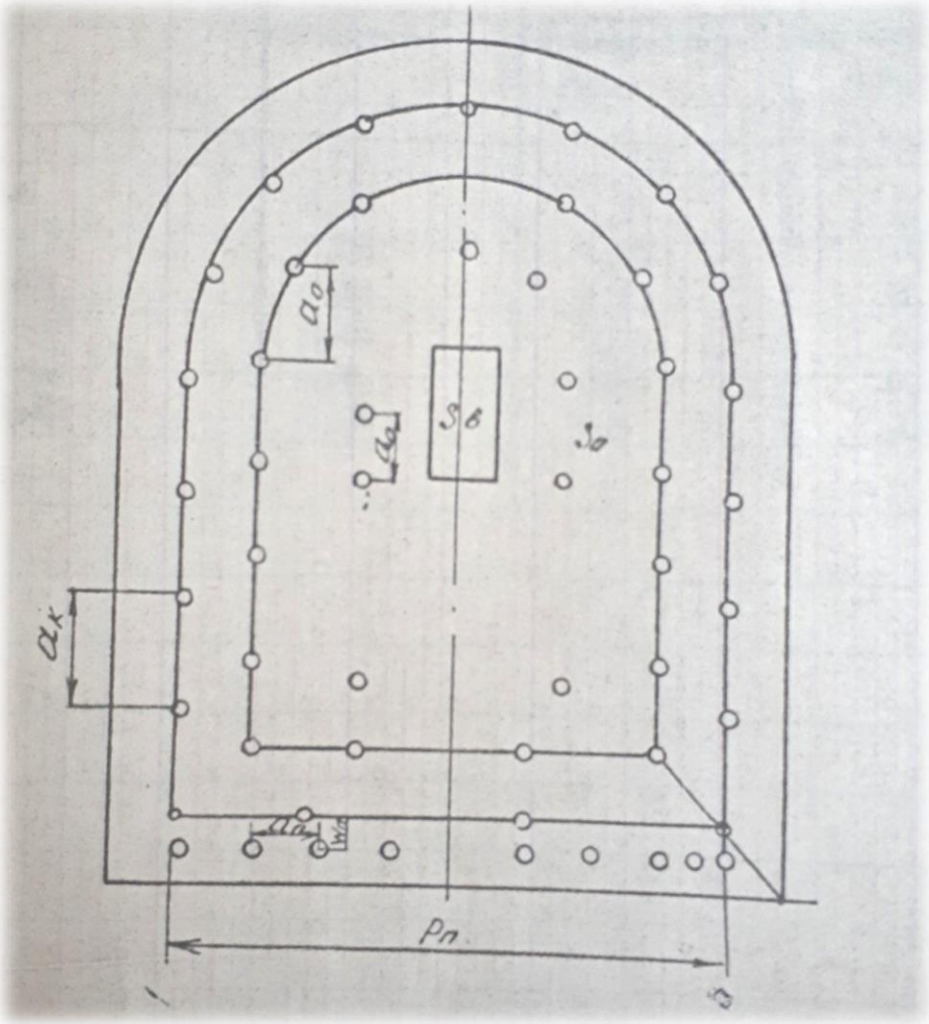


Рисунок 1 – Схема к расчету параметров буровзрывных работ при проведении выработок

Таблица 1 – Расстояние между контурными шпурами

Коэффициент крепости пород	Расстояние между шпурами в зависимости от степени трещиноватости пород, м		
	монолитные	слаботрещиноватые	сильнотрещиноватые
4-6	0,65	0,75	0,85
6-8	0,55	0,65	0,75
8-10	0,55	0,55	0,65
10-14	0,45	0,55	0,65
15-18	0,4	0,45	0,55
19-20	0,35	0,4	0,5

Число почвенных шпуров:

$$N_n = P_n / a_{n+1} \quad (5)$$

$$a_n = W_n K_n \quad (6)$$

где:
P_n – ширина выработки по подошве, м;
a_n – расстояние между почвенными шпурами, м;
W_n – ЛНС (почвенных шпуров, м; ЛНС почвенных шпуров равна линии наименьшего сопротивления отбойных шпуров (W_o);
K_n – коэффициент сближения почвенных шпуров.

Площадь сечения забоя, взрываемая почвенными зарядами:

$$S_n = W_n P_n \quad (7)$$

Число врубовых шпуров и площадь сечения забоя, взрываемая врубовыми зарядами определяется по схеме принятого вруба.

Число отбойных шпуров:

$$N_0 = P_o a_o \quad (8)$$

здесь:
P_o - периметр, по которому размещаются отбойные шпуры;
a_0 – расстояние между отбойными шпурами:

$$a_o = W_o K_o \quad (9)$$

где:
W_o – ЛНС отбойных шпуров, м;
K_o – коэффициент сближения отбойных шпуров, принимаемые равным I при f>9.
ЛНС отбойных шпуров определяется по формуле (10):

$$W_o = 52 K_3 d (\Delta / j l \pi \varphi S)^{1/2} \quad (10)$$

где:
$K_з$ - коэффициент зажима (0,7». 0.9);

d - диаметр шпура, дм;

Δ - коэффициент влияния плотности заряжания (таблица 2);

J - плотность ВВ, кг/м (таблица 3);

l - объемная масса породы, кг/м;

S - коэффициент структуры и трещиноватости горных пород определяется по таблице 4.

Ψ – коэффициент работоспособности ВВ.

Таблица 2 – Значения коэффициента влияния плотности заряжания Δ

Способ заряжания	Величина
Обычными патронами ВВ	1,1
С раздаванием пластичных патронов ВВ	1,05
Механизированное заряжание рассыпными пластичными ВВ	1,05-1,15

Таблица 3 – Зависимость коэффициента работоспособности от плотности ВВ

Название ВВ	Плотность ВВ, кг/м	Коэффициент работоспособности ВВ
Аммонит скальный № 1	1,4-1,56	0,81
Аммонал скальный № 3	0,9-1,1	0,8
Аммонал	0,96-1,15	0,91
Детонит М	0,96-1,2	0,82
Аммонит№ 6 ЖВ	1-1,2	1
Динафталит	1-1,15	1,08
Аммонит Т-19	1,06-1,2	1,16
Граммонит79/21-Б	1,0-1,25	1
Граммонал А-8	1,0-1,25	0,8
Гранулит АС-8В	1,0-1,2	0,89
Гранулит АС-4В	1,0-1,2	0,98
Игданит	1,0-1,2	1,13
Акванал №1	1,3-1,35	0,9
Акванит №16	1,3-1,35	1,12
Акванит АТЗ	1,3-1,4	1

Таблица 4 – Значения коэффициентов структуры и трещиноватости горных пород

Горногеологическая характеристика	Значение
Монолитные плотные	1,9-2
Монолитные, с жильными включениями, ослабляющими массив в зонах контакта	1,8-1,9
Нетрещиноватые, с перпендикулярным к продольной оси выработки напластованием	1,6-1,8
Без видимых трещин, с параллельным или наклонным до 70 напластованием к продольной осы выработки	1,4-1,6
Слаботрещиноватые (до 2 трещин на 1 м забоя)	1-1,4
Трещиноватые (от 2 до 5 трещин на 1 м забоя)	0,8-1
Сильнотрещиноватые (свыше 5 трещин на 1 м забоя)	0,6-0,8

Число отбойных шпуров:

$$N_o = 1.27 q_c S_o / d_з^2 K_{зап} + 2 \quad (11)$$

здесь:
q_c – удельный расход ВВ, кг/м;
S_o – площадь забоя, приходящаяся на отбойные шпуры, м;

$$S_o = S - (S_k + S_n + S_{вр}) \quad (12)$$

где:
S – площадь сечения выработки, м;
$K_{зап}$ – коэффициент заполнения шпура при патронированных ВВ; определяется в зависимости от крепости породы:

f	2-3	4-6	7-9	10-14	15-20
$K_{зап}$	0,5-0,6	0,55-0,65	0,65-0,7	0,7-0,75	0,75-0,8

Расстояние между почвенными (a_n) и отбойными ($a_з$) в ряду и расстояние между рядами отбойных шпуров определяются исходя иззначений ЛНС для этих шпуров с учетом уменьшения ЛНС:

Шпуры	Отбойные	Почвенные
Растояние в долях ЛНС:		
Между рядами шпуров	0,8-0,95	-
Между шпурами в ряду	0,9-0,95	0,7-0,85

Общее число шпуров в забое с учетом формул (2-8)

$$N = \frac{P_k - 2W_n}{a_k} + 1 + \frac{P_n}{d_n} + 1 + \frac{P_o}{d_o} + N_{вр} \quad (13)$$

После определения числа шпуров и расстояния между ними составляется схема их расположения. При этом уточняется общее число шпуров, а также количество шпуров по группам – врубовых, отбойных, почвенных и контурных. Затем по принятой схеме находится очередность взрывания групп шпуров, интервалы замедления при короткозамедленном ном взрывании и схема взрывания.

Ориентировочная масса заряда ВВ на цикл Qв зависимости от объема породы, взрываемой за одну заходку:

$$Q = q_c S l_{зах} \quad (14)$$

где:
q_c - средний удельный расход ВВ, кг/ м;
S - площадь забоя, м;
$l_{зах}$ – глубина заходки, м.

Средний удельный расход ВВ определяется в соответствии с СН и П IV – 50 или по формуле:

$$q_c = (0.3\sqrt{f} + 2\sqrt{S}) l \psi S \quad (15)$$

Масса заряда контурного шпура

$$q_k = l_k K_{k_1} \quad (16)$$

где:
l_k – глубина контурного шпура, м;
K_k - линейный вес заряда в контурных шпурах, принимается равным 0,2-0,45 кг/м.

При применении контурного взрывания количество ВВ на 1 м шпура не превышает 0,2-0,45 кг, коэффициент плотности заряжения 0,3-0,4 и коэффициент сближения зарядов 0,6-1.

Масса заряда всех контурных шпуров

$$Q_k = q_k N_{k_1} \quad (17)$$

где:
Q_k– общая масса заряда ВВ на цикл, кг.

Средняя масса одного заряда отбойных и почвенных шпуров:

$$q_{o(n)} = (Q - Q_k)/(N - N_k) \quad (18)$$

где:
Q – общая масса заряда ВВ на цикл, кг.

Общая масса заряда отбойных и почвенных шпуров:

$$Q_{o(n)} = q_{o(n)} \cdot (N_o + N_n) \quad (19)$$

Масса врубового заряда:

$$q_{вр} = (1{,}15 \div 1{,}25) q_{o(n)} \quad (20)$$

Масса всех врубовых зарядов:

$$Q_{вр} = q_{вр} N_{вр} \quad (21)$$

Общий расход ВВ на цикл:

$$Q_{вв} = Q_k + Q_{o(n)} + Q_{вр} \quad (22)$$

При применении патронированных ВВ величину заряда корректируют так, чтобы в шпуре размешалось целое число патронов ВВ. При замене стандартных ВВ с малой потенциальной энергимей (E) на водосодержание взрывчатые вещества (ВВВ) с увеличенной энергией (E') паспорт корректируется исходя из увеличения ЛНС, которая определяется по формуле:

$$W' = W E'/E \quad (23)$$

здесь:

$$E = 0.785 K_1 q_c l_з \pi d_ш^2 \quad (24)$$

где:

K_1 – механический эквивалент тепла,

q_c – удельная теплота взрыва, кдж/кг;

$l_з$ – длина заряда, м;

$d_ш$ – диаметр шпура, см.

Источники

1 Нерубаев В.И. Метод обоснования и безопасных минимальных расстояний между шпуровыми зарядами ВВ при проведении горных выработок в крепких породах: Автореферат диссертации кандидата технических наук. М. 1984. 52 стр.

2 Черепанов Г.С. Системное исследование технологии проведения горных выработок буровзрывным способом. М. Наука, 1987. 142 стр.

Секция 2

Металлургия черных металлов и ферросплавов: от теории к коммерциализации

Промышленный опыт производства железорудных окатышей ССГПО нового состава для выплавки высококачественной стали

Акбердин А.А., Ким А.С.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ХМИ им. Ж. Абишева», г. Караганда, Казахстан)

Разработан и в промышленных условиях проверен новый способ производства высококачественного стального проката вводом бора в железорудные окатыши и металлургической переработкой их в доменных печах. Показано, что при использовании данного способа улучшаются технико-экономические показатели и качество продукции цеха по производству окатышей, доменного, сталеплавильного, прокатного. Способ проверен полным переводом ССГПО на новую технологию с наработкой 500 тыс. тонн борсодержащих окатышей и переработкой их во всех цехах ММК. Произведено 35 марок стали с бором. Весь металл опытного периода отвечал требованиям ГОСТ и действующим ТУ. Наибольшее количество металла было произведено марок 3ПС, 08Ю, 08КП, 09Г2. Наиболее ощутимо присутствие бора сказалось на пластических характеристиках. Для толщин холоднокатаного листа стали марки 08Ю 0,9; 1,0; 1,5 и 2,0 мм рост относительного удлинения (σ_r) составил соответственно 4,3; 3,5; 8,7 и 4,2% при среднем содержании бора 10^{-4}-10^{-3}%. Одновременно для тех же толщин той же стали рост коэффициента штампуемости (F) составил соответственно 28,0; 26,0; 25,3 и 41,0%. Борсодержащий металл марки 08Ю по прочностным и пластическим характеристикам полностью соответствует требованиям ГОСТ 9045-80. Более того, рост пластических характеристик с вводом бора позволяет отнести большую часть произведенного металла к высшим категориям по вытяжке (ОСВ и ВОСВ). Таким образом, промышленный опыт показывает возможность легирования металла через аглодоменное производство без применения ферросплавов с получением проката высокого качества.

Ключевые слова: бор, окатыши, чугун, сталь, прокат, пластичность, прочность.

В металлургии распространенной является практика повышения качества сталей легированием, для чего производят и используют ферросплавы с хромом, ванадием, бором, ниобием, никелем и другими элементами. Но известен способ легирования металла вводом элементов в агломераты или окатыши в составе природных руд, когда через доменный и сталеплавильный передел они попадают в прокат. Например, для производства марганецсодеращего проката в агломерационную шихту вводят марганцевую руду, а использование в доменной плавке ванадийсодержащих агломератов и окатышей из титаномагнетитов Качканарского месторождения позволяет на НТМК получать высококачественную рельсовую сталь с ванадием. На ОХМК переработка местных руд в домнах позволяла получать хромоникелевые чугуны специального назначения. Другими словами, возможно легирование стали через аглодоменный комплекс. Необходимо было найти только элемент более эффективный чем перечисленные выше и могущий положительно повлиять на показатели работы цеха по производству агломерата (окатышей), чугуна, стали, проката. Исследования показали, что таковым может быть бор, наличие которого в стали на уровне 0,001-0,003% существенно улучшает её эксплуатационные характеристики. Это известно из практики работы заводов.

Оставалось найти борсодержащее сырьё, оценить эффект его влияния на качество окатышей(агломератов), показатели работы доменного, сталеплавильного и прокатного цехов. Республика располагает борсодержащими рудами Индерского месторождения Атырауской области, ранее применявшимися для производства борной кислоты, бората кальция и других производных в Казахстане и России. Теоретические и экспериментальные исследования показали возможность их использования для достижения поставленных целей [1-3]. Промышленные исследования провели на всех 12 обжиговых машинах ССГПО, доставив из Индер 10 тысяч тонн боратовой руды.

За период испытаний было произведено 528,9 тыс.т борсодержащих окатышей, из которых 450 тыс.т. было отгружено на ММК для проплавки в доменных печах. Часть полученных результатов по качеству окатышей представлена в таблице 1. Обожженные и восстановленные опытные окатыши по качеству оказались выше базовых. Так, прочность обожженных окатышей увеличилась на 48 кг (с 260 до 308 кг/ок), показатель барабанной прочности - с 92,6 до 93,4%, а истираемость уменьшилась на 12% (с 6,6 до 5,8%).

Таблица 1 – Результаты опробования опытных паллет с машины №11

Обожженные окатыши							Восстанов. окатыши		
N слоя	R, кг/ок	Барабан, %		Химич. состав, %			Выход (%) фракции, мм		
		+5	-0,5	Fe	S	B_2O_3	+10	5-0,5	-0,5
1	289	94,7	4,6	62,0	0,013				
2	258	91,7	7,3	62,0	0,14				
3	257	91,7	7,6	62,0	0,925				
4	235	92,3	7,0	62,0	0,061				
1-4	260	92,6	6,6	62,0	0,028		14,0	16,5	15,1
1	347	95,3	3,7	62,4	0,008	0,120	10,4	9,3	9,2
2	346	93,0	6,0	62,0	0,019	0,190	48,4	8,9	7,4
3	277	93,3	6,0	62,4	0,030	0,025	40,6	9,4	8,4
4	261	92,0	7,3	62,2	0,078	0,190	23,5	12,9	11,9
1-4	308	93,4	5,8	62,2	0,034	0,131	30,7	10,1	9,2

Влияние борсодержащих окатышей на работу доменного и сталеплавильного цехов подробно описано в технической литературе[4]. Интерес представляет качество стального проката. Всего было произведено 35 марок стали с бором. Весь металл опытного периода отвечал требованиям ГОСТ и действующим ТУ. Наибольшее количество металла было произведено марок ЗПС, 08Ю, 08КП, 09Г2. Этот металл был изучен стандартными и неразрушающими методами контроля на всех толщинах производимой комбинатом прокатной продукции. На рисунке 1 в виде частотного распределения показано влияние бора на предел текучести (σ_T), временное сопротивление разрыву (σ_B) твердость (HR), относительное удлинение (δ), коэффициент штампуемости (F) и балл неметаллических включений холоднокатаной стали марки 08Ю толщиной 1,5 мм. Хорошо видно положительное влияние 0,001-0,0001% бора на свойства стали этой марки. Обращает на себя внимание высокая чистота металла по неметаллическим включениям. Если в базовом периоде только 30% металла было произведено с баллом неметаллических включений 1, то в опытном практически весь металл (93%) был такой чистоты (рисунок 1в). Эта тенденция сохраняется и для листа толщиной 0,9; 1,0 и 2 мм. Отмеченным подтверждается способность бора, как поверхностно-активного элемента, очищать границы зерен от неметаллических включений. Заметным оказалось влияние бора на зернистость металла и балл цементита. Присутствие бора уменьшило разнозернистость металла, т.е. стабилизировало последний по этому показателю. Так, если в базовом периоде балл зерна феррита находился в пределах 6-9, то с присадкой бора последний сузился до значений 6-7. Более ощутимым оказалось влияние бора на балл цементита. На тонколистовом прокате (0,9-1,0 мм) бористая сталь 08Ю имела только нулевой балл цементита, толстолистовой прокат (1,5-2,0 мм) характеризовался баллом 0-1, в то время как базовый (без бора) металл имел этот показатель в более широких пределах – 0-3 и более на этих же толщинах. Очищение границ зерен от неметаллических включений,

снижение разнозернистости металла и количества грубых выделений цементита наряду с залечиванием бором дефектов кристаллической решетки способствовали повышению механических свойств исследуемого металла.

Наиболее ощутимо присутствие бора сказалось на пластических характеристиках. Для толщин холоднокатаного листа стали марки 08Ю 0,9; 1,0; 1,5 и 2,0 мм рост относительного удлинения ($\sigma_т$) составил соответственно 4,3; 3,5; 8,7 и 4,2% при среднем содержании бора 10^{-4}-10^{-3}%.

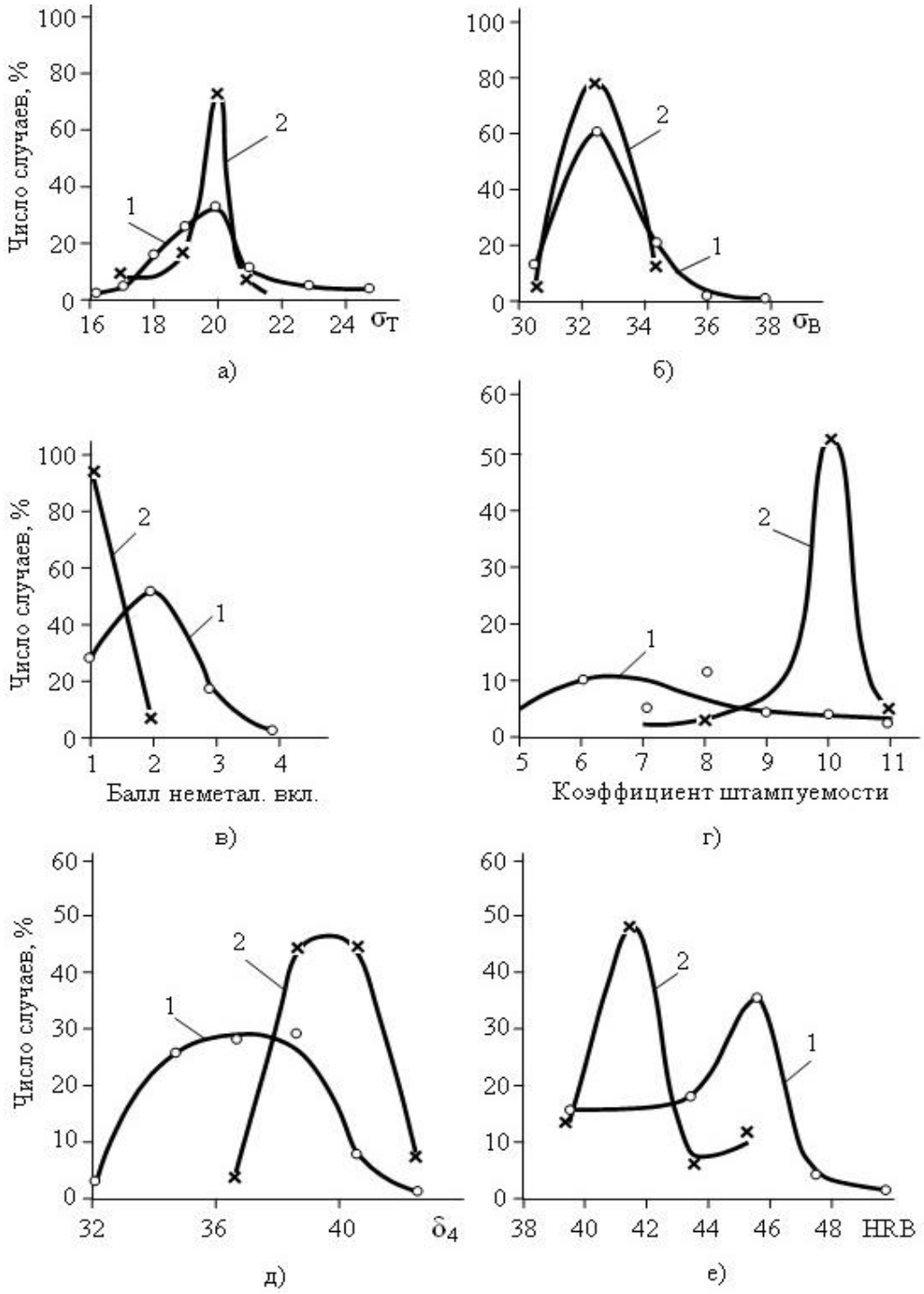


Рисунок 1 – Частотное распределение предела текучести (а), временного сопротивления разрыву (б), балла неметаллических включений (в), коэффициента штампуемости (г), относительного удлинения (д) и твёрдости (е) на рядовой (1) и борсодержащей (2) стали марки 08Ю толщиной 1,5 мм

Одновременно для тех же толщин той же стали рост коэффициента штампуемости (F) составил соответственно 28,0; 26,0; 25,3 и 41,0%. Последнее хорошо видно из рисунка 1, г. Наряду с этим на тонколистовом прокате практически в 1,5-2,0 раза возросло производство металла с нулевым отклонением глубины выдавливаний от норм ГОСТ. Толстолистовой же прокат (2,0 мм) имел значительный запас пластичности, т.к. 100% его имело положительное (+) отклонение глубины выдавливания от норм. Абсолютные величины предела текучести и прочности металла с вводом бора практически не изменились (рисунок 1 а, б). Однако сузился диапазон их колебаний относительно регламентированных ГОСТом величин. Так, металла с пределом текучести 20 кгс/мм^2 (категория ОСВ) с присадкой бора было произведено в 2,3 раза больше (75%), чем по существующей на ММК технологии (32%) (рисунок 1). Сказанное относится и к пластическим характеристикам (рисунок 1), что говорит о стабилизирующем эффекте влияния бора на механические свойства исследуемого металла. Качество опытного металла можно оценить, сопоставив его механические свойства с требованиями ГОСТ. Такое сравнение показывает, что борсодержащий металл марки 08Ю по прочностным и пластическим характеристикам полностью соответствует требованиям ГОСТ 9045-80. Более того, рост пластических характеристик с вводом бора позволяет отнести большую часть произведенного металла к высшим категориям по вытяжке (ОСВ и ВОСВ).

Таким образом, промышленный опыт показывает возможность легирования металла через аглодоменное производство без применения ферросплавов. Однако, описанные опыты проводились с офлюсованными окатышами. В настоящее время ССГПО перешло на производство неофлюсованных окатышей. В этой связи провели работы по присадке бортовых руд в ныне производимые неофлюсованные окатыши. Результаты лабораторных опытов показаны на рисунке 2.

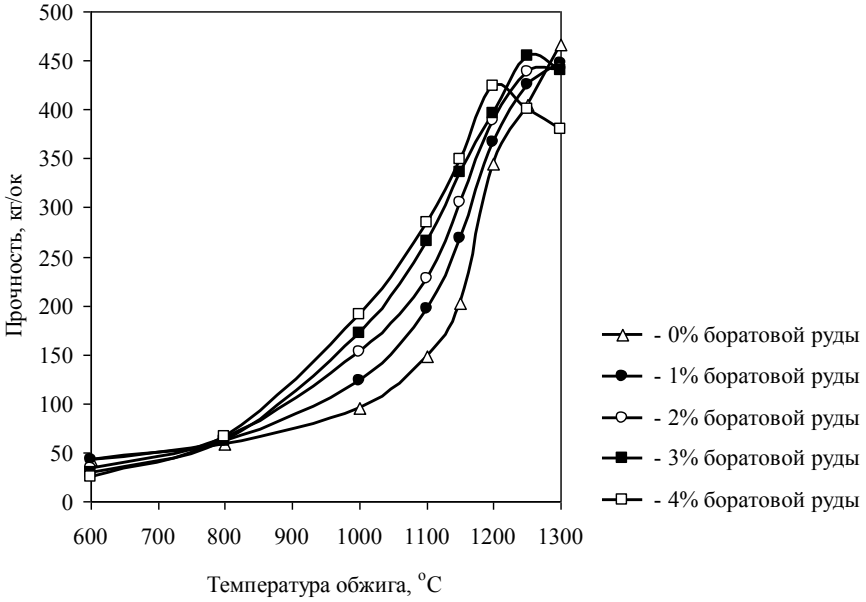


Рисунок 2 – Влияние температуры обжига на прочность борсодержащих неофлюсованных окатышей ССГПО

Из представленных данных видно, что неофлюсованные окатыши с бором производить можно. Причём, с вводом боратовой руды снижается тепловой уровень процесса обжига. Так, окатыши с 4 % боратовой руды достигают максимальной прочности (424 кг/ок) при температуре 1200^{0}С, что на 100 градусов ниже базового. С точки зрения прочности и химического состава окатышей оптимальное количество боратовой руды в шихте рекомендуется в количестве 2 %. Такие окатыши в диапазоне

температур 1250-1100^{0}С (градиент температур по высоте слоя конвейерных машин) будут иметь прочность 438-228 кг/ок, массовую долю остаточной серы 0,001-0,018, а содержание железа 64,4-64,6 %. В этих же условиях для базовых окатышей показатели соответственно равны: R – 404-148 кг/ок, S – 0,02-0,036 %, Fe – 65,4 %.

Для отработки разработанной технологии в опытно-промышленных условиях опыты были перенесены на промышленную обжиговую машину № 3 цеха производства окатышей ССГПО. Обжиг окатышей производили в пробниках, установленных на донную постель обжиговой машины. Обожженные окатыши из пробников разбирали на три слоя: верх, середина, низ. В каждом слое определена прочность на сжатие, а объединенная проба испытывалась на прочность в процессе восстановления. Опытные окатыши получали из шихты, отобранной из технологического потока. Окатыши в пробниках обжигали по существующему на ССГПО режиму совместно с текущими окатышами. Температура обжига при этом составляла 1250^{0}С. Полученные результаты представлены в таблице 2. Видно, что у базовых окатышей прочностные характеристики верхних и нижних слоев отличаются существенно. И эта разница составляет ~ 184 кг/ок. Прочность нижних слоев (190кг/ок) не отвечает требованиям ТУ(200кг/ок). При вводе боратовой руды эта разница уменьшается и при 2% боратовой руды составляет ~ 153 кг/ок. Причем имеет место рост и абсолютных величин прочности как верхних так и нижних слоев, превышающих требования ТУ. Это означает, что объём выхода годных для отправки потребителям окатышей возрастает, что положительно сказывается на экономике предприятия.

Таблица 2 – Прочность окатышей, обожженных в пробниках на обжиговой машине № 3

Состав шихты, %			Обожженные окатыши					
концен-трат	глина пестроцв.	борат. руда	№ слоя	R, кг/ок	массовая доля, %			
					Fe	S	CaO	SiO_2
99,4	0,6	0	верх середина низ среднее	374 273 190 279	65,4	0,002	1,06	3,35
98,4	0,6	1,0	верх середина низ среднее	396 317 282 315	64,8	0,002	1,32	3,4
97,4	0,6	2,0	верх середина низ среднее	413 346 260 340	64,5	0,002	1,37	3,5
96,7	0,6	3,0	верх середина низ среднее	425 366 280 357	64,1	0,002	1,5	3,5

Рекомендуется следующий технологический регламент производства борсодержащих неофлюсованных окатышей:

– в качестве борсодержащей добавки используется боратовая руда Индерского рудника в количестве 1-2% от массы шихты;

– боратовая руда подается через бентонитовый тракт совместно с бентонитовой глиной в заданном соотношении; смесь дробится до крупности не менее 90% по содержанию класса – 0,071 мм;

– расход бентонитовой глины 0,3 – 0,6 %;

– температура обжига 1200-1250^{0}С.

Использование предлагаемых борсодержащих окатышей в доменной плавке позволит получать высококачественный стальной прокат без применения борсодержащего ферробора.

Источники

1 Акбердин А.А., Чеснокова Г.В., Малышева Т.Я., Ким А.С. Совершенствование технологии производства железорудных окатышей // Обогащение руд. - 1995, № 4-5. - С. 59-60.

2 Малышева Т.Я., Акбердин А.А., Чеснокова Г.В., Долицкая О.А. Влияние бора на качество железорудных окатышей // Металлы. - 1996, № 1 - С. 3

3 Акбердин А.А., Ким А.С., Чеснокова Г.В. Промышленные испытания технологии производства легированных бором железорудных окатышей на ССГПО // Тезисы докл. межд. научн.-практ. конф. «Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана». - Караганда, 7-9 окт.1998. - 233 с.

4 Акбердин А.А, Ким А.С. Резервы доменного процесса для производства высококачественного стального проката // Труды межд. научно-практ. конф. «Научно-техн. прогресс в металлургии», посв. 60-лет. г. Темиртау, 2005, 29-30 сент. - С.148-156.

Зависимость структурно-чувствительных свойств комплексного неметаллического включения в стали от состава применяемых кремнистых лигатур содержащих хром, кальций и алюминий

Ахметов А.Б., Ильясов А.Э., Шаркаев С.Н., Кусаинова Г.Д.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ХМИ им. Ж. Абишева», г. Караганда, Казахстан)

В статье представлены результаты исследования по повышению эксплуатационных свойств стали 110Г13Л и 30Х13Л, при помощи обработки кремнистыми лигатурами содержащими хром, кальций и алюминий. Приведен химический состав лигатур, их расход, результаты металлографических анализов образующихся неметаллических включений.

Ключевые слова: кальций, алюминий, хром, сталь, неметалические включения, лигатура.

В связи с повышением требований к качеству литой стали, требуется разработка методов для усовершенствования технологии, позволяющая повысить эксплуатационные свойства стали без сложных технологических изменений. Применение новых кремнистых лигатур, содержащих хром, кальций и алюминий, не требуют сложных технологических изменений и специального оборудования, что на сегодняшний день представляет одну из актуальных задач современного материаловедения. Такие исследования в свою очередь влекут за собой необходимость проведения всесторонних поисков оптимизации процессов легирования стали комплексными лигатурами, позволяющих получить максимальное сочетание механических и эксплуатационных свойств. В результате поисковых работ особое внимание было обращено на исследования структурных и других свойств неметаллических включений в стали, в зависимости от состава лигатуры.

Опытные плавки сталей производили в фассонно-литейном цехе ТОО «ҚұрылысМет» АО «АрселорМиттал Темиртау». Плавку вели в дуговой сталеплавильной печи согласно действующей технологии ТИ СМК-III-ЦТЛ УПЗ-14-14 с применением комплексных лигатур, выплавленные в ХМИ им. Ж. Абишева – ферроалюмосиликокальций (ФАСК), алюмосиликохром (АХС), таблица 1.

Таблица 1 – Химический состав комплексных лигатур, %

Сплав (лигатура)	Al	Si	Ca	Cr	C	Fe
ФАСК	20,0	46,0	12,0	-	1,0	21,0
АХС	10,0	45,0	1,0	25,0	-	19,0

Окончательное раскисление и корректировку химического состава стали легирующими сплавами производили в ковше, следующим способом: при достижении температуры жидкой стали 1550-1650˚С, производили ее выпуск в ковш, одновременно подовая лигатуру. Конкретные марки стали самоупрочняющейся и коррозионностойкой выбраны по согласованию с сортаментом марок, принятых в ФЛЦ, таблица 2.

Таблица 2 – Химический состав выброных марок стали, %

Марка	C	Cr	Si	Mn	S	P
110Г13Л ГОСТ 977-88	0,9-1,5	≤1,0	0,3 – 1,0	11,5-15,0	≤ 0,05	≤0,12
30Х13Л ГОСТ 5949-75	0,26 – 0,35	12,0-14,0	≤0,8	≤0,8	≤0,025	≤0,030

Лигатура ФАСК показала возможность своего применения на любой ответственной стали, выплавляемой в ФЛЦ «ҚұрылысМет».

Легирование АХС проводили при выплавке жаропрочных хромистых сталей.

Расчет количества подаваемого сплава производили в зависимости от марки стали. За базу при расчете принимались следующие элементы из состава лигатур:

1. При использовании ФАСК – кремний. Корректируется алюминием чушковым.

2. При использовании АХС – хром. Корректируются алюминием чушковым и ферросилицием, подаваемый дополнительно.

Таким образом, для каждой марки стали было рассчитано точное количество применяемых лигатур, таблица 3.

Таблица 3 – Расход сплавов для исследуемых марок стали

	Расход лигатур, кг/т	
Марка	ФАСК	АХС
110Г13Л	17,5	-
30Х13Л	-	135,0

Для исследования структуры сталей были отобраны образцы металла текущего производства и опытно-промышленных плавок стали марок 110Г13Л, 30Х13Л.

Образцы были подготовлены для микроскопических исследований по стандартной методике изготовления шлифов с применением автоматического шлифовально-полировального станка «EcoMet 250/300».

Изучение неметаллических включений осуществляли на оптическом микроскопе Olympus BX51 TRF, на котором производили качественную оценку неметаллических включений. Определяли и отмечали наиболее часто встречающиеся включения. По каждому образцу были проведены исследования для выявления неметаллических включений без применения травления. Включения были идентифицированы и классифицированы по форме, расположению и структуре (морфологии).

Типы неметаллических включений определяли по ГОСТ 1778-70 (Металлографические методы определения неметаллических включений), сравнивая с эталонными шкалами.

Исследование неметаллических включений стали марки 110Г13Л текущего производства, до использования ФАСК представлено множеством включений оксидов алюминия - Al_2O_3 (корунд), остроугольной формы, а также сульфидов марганца (MnS) в виде разветвленной эвтектики, расположенных неравномерно в составе скоплений (рисунок 1).

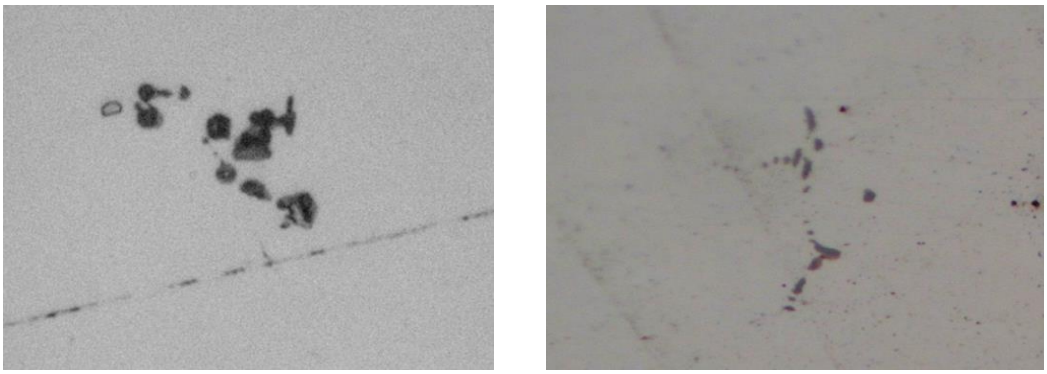


Рисунок 1 – Неметаллические включения в стали марки 110Г13Л текущего производства раскисленной чушковым алюминием и ферросилицием, без использования лигатур, х500

Частицы корунда остроугольной формы являются концентраторами напряжений, что приводит к снижению механических свойств.

Результат полуколичественного (балльность) металлографического анализа образца литой стали, выплавленной по традиционной технологии, показал, что загрязненность неметаллическими включениями составила 4 балла.

В образце опытной стали марки 110Г13Л, раскисленной с применением комплексного сплава ФАСК, установлено, что продуктами раскисления являются комплексные включения алюминатов кальция $CaO{\cdot}Al_2O_3$ (рисунок 2). Включений сульфидов марганца (MnS) в стали не обнаружено, вероятно, что сера среагировала с Са и образовав соединение CaS удалилась через всплытие.

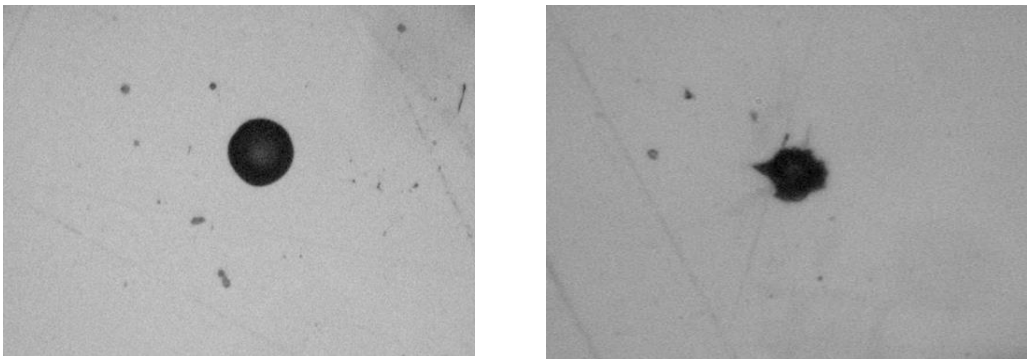


Рисунок 2 – Комплексные неметаллические включения в стали марки 110Г13Л выплавленной с применением ФАСК, х500

Реакция раскисления стали лигатурой ФАСК обеспечили взаимодействие кальция с включениями глинозема и превращением их в глобулярные легкоплавкие алюминаты кальция. Наличие включений с такой структурой в стали менее пагубно, по сравнению с корундом. Загрязненность неметаллическими включениями составила 2,5 балла.

Проведены исследования для определения зависимости формирования морфологии комплексного неметаллического включения от температуры плавления и состава применяемой лигатуры с кальцием.

При обработке стали сплавом ФАСК установлено, что большая часть кальция, алюминия и кремния, взаимодействуя с кислородом стали, формируют неметаллические включения, состоящие из комплекса их оксидов [1]. Включения при окислении ФАСК состоят из трехкомпонентной системы типа $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$. Установленный состав образуемого, при раскислении стали сплавом ФАСК, таблица 4.

Таблица 4 – Содержание оксидов в трехкомпонентной системе $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$

CaO, %	Al_2O_3, %	SiO_2, %
16,6	66,0	17,4

Учитывая влияние температуры плавления неметаллических включений на процессы их формообразования, на способность к коагуляции и соответственно, на скорость всплывания и удаления из объема жидкой стали (из-за разности удельных плотностей), согласно трехкомпонентной диаграмме $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ определена точка температуры плавления комплексного неметаллического включения, рисунок 3.

Как видно из диаграммы, точка плавления неметаллического включения, имеющего в составе третий компонент - CaO, находится в промежуточной области между областями плавкости стекла и керамики (наиболее легкоплавких материалов) и соответствует температуре порядка 1300˚С, т.е. гораздо ниже температуры стали в печи 1600-1650˚С [2].

К примеру, двухкомпонентное неметаллическое соединение SiO_2-Al_2O_3, является более тугоплавким, с температурой плавления в пределах 1450-1500˚С. Тем самым, при использовании, для раскисления стали, комплексного сплава ФАСК, содержащего в своем составе, в дополнение к кремнию и алюминию – кальций, образуется более легкоплавкое соединение, обладающее свойством к быстрой коагуляции и образованию включений весьма благоприятной морфологии – крупные глобули, легко удаляемые из стали на ее поверхность.

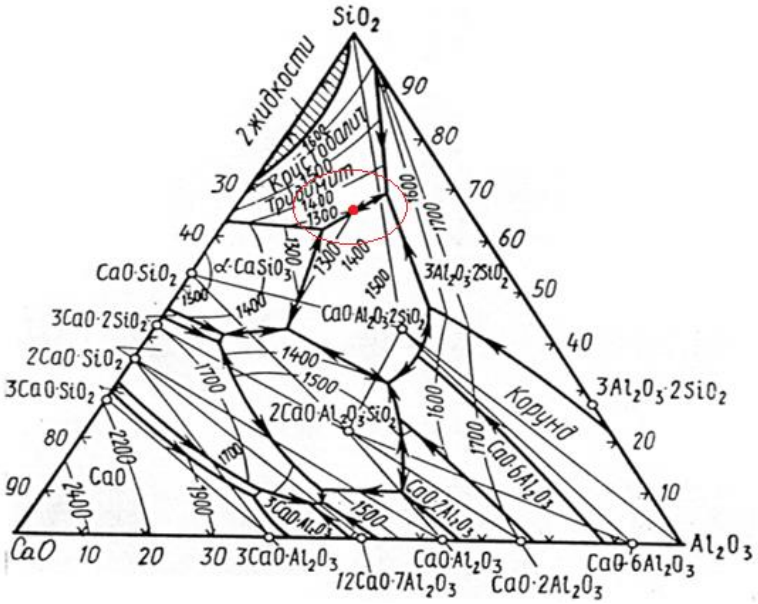


Рисунок 3 – Область температуры плавления неметаллического соединения образуемого при раскислении стали сплавом ФАСК (выделено кружком)

Тем самым кальций в составе сплава ФАСК способствует изменению неметаллических включений, придавая им посредством своего оксида, легкоплавкость и обеспечивает низкую загрязненность стали продуктами ее раскисления и легирования.

При выплавке стали марки 30Х13Л металлографическими исследованиями установлено, что неметаллические включения в образце стали, раскисленой без использования АХС, состоят из остроугольных продуктов раскисления алюминия - корунда (Al_2O_3), хромистой шпинели ($FeO{\cdot}Cr_2O_3$), и группами оксисульфидов распределенных неравномерно. Общая загрязненность неметаллическими включениями составляет 3,5 балла (рисунок 4).

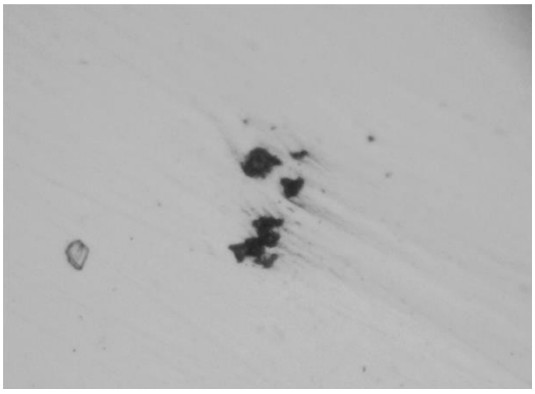


Рисунок 4 – Неметаллические включения в стали марки 30Х13Л выполненные без АХС, х500

На рисунке 5 представлены неметаллические включения, характерные для стали марки 30Х13Л раскисленой с применением АХС. Включения состоят из продуктов раскисления алюминия - корунда (Al_2O_3) и хромистой шпинели ($FeO \cdot Cr_2O_3$). Общая загрязненность неметаллическими включениями составляет 3,0 балла.

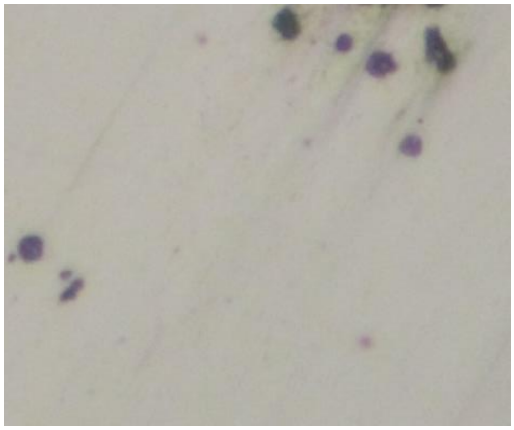


Рисунок 5 – Неметаллические включения в стали марки 30Х13Л с АХС, х500

На основе исследования проб проведенных плавок промышленных сталей была определена зависимость формирования морфологии комплексного неметаллического включения от температуры плавления и состава применяемой лигатуры с хромом. Алюминий и кремний имеют высокое сродство к кислороду и при обработке стали сплавом АХС большая их часть, взаимодействуя с кислородом в стали, не позволяют окисляться поданному в одном сплаве с ними хрому. Поэтому при изучении диаграммы состояния оксидов трех основных элементов Al, Si и Cr, последний не брался в расчет т.к. его окисление было не значительно. Диаграмма состояния Al_2O_3 и SiO_2 представлена на рисунке 6, по расчетам состава оксида, таблица 5.

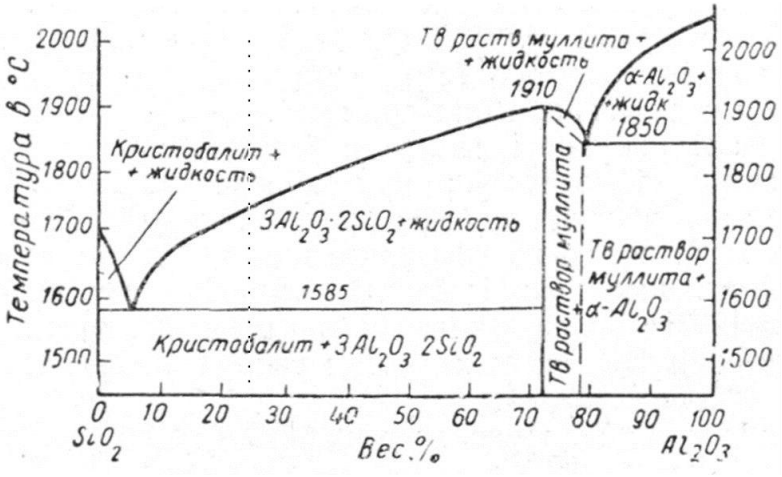


Рисунок 6 – Диаграмма состояния системы Al_2O_3-SiO_2

Модифицирование стали ферросплавом АХС эффективно при выплавке жаропрочных сталей. Как видно из диаграммы, при модифицировании стали сплавом АХС образуется твердый раствор муллит + жидкость, который имея температуру плавления выше температуры соответствующей процессу обрабатывания стали, тем не менее образует более благоприятную форму, чем корунд.

Таблица 5 – Содержание оксидов в двухкомпонентной системе Al_2O_3-SiO_2, %

Al_2O_3	SiO_2
25,6	74,4

Кроме того присутствие в одном сплаве с хромом алюминия и кремния повышает усвоение хрома и воспрепятствуют его окислению.

В ходе проделанной работы установлены: расходы опытных лигатур, проведен металлографический анализ. Установлено, что при добавлении ФАСК в сталь марки 110Г13Л, кальций который присутствует в лигатуре взаимодействует с включениями глинозема, образуя глобулярные легкоплавкие алюминаты кальция, которые в свою очередь имеют легкоплавкость соответствуя температуре порядка 1300˚С. Применение АХС в стали 30Х13Л, способствовало образованию комплексной фазы муллит + жидкость, которая способствует образованию неметаллических включений с более благоприятной формой чем корунд.

Источники

1 Ахметов А. Б., Кусаинова Г. Д., Кусжанова А. А., Ильясов А. Э., Шаркаев С. Н. Влияние модифицирования кальцием на структуру стали Гадфильда и морфологию образующихся в ней неметаллических включений // Электрометаллургия. 2017. №3. С. 8-12.

2 Ильясов А. Э., Ахметов А. Б., Кусаинова Г. Д., Жиембаева Д.М., Шаркаев С. Н. Влияние комплексного сплава с тремя активными компонентами Al, Si, Ca на формировании неметаллических включений в стали //Инновацци в комплексной переработки минерального сырья// Материалы международной научно-практической конференции. 2018. С. 103-105.

Алюминотермическое производство безуглеродистых ферротитана и феррохрома из сырья РК

Байракова О.С., Пономарева Е.А., Бийсенбаев М.А.
(ТОО «Научный производственно-технический центр «Жалын» г. Алматы, Казахстан)

Представляемая работа предлагает получение безуглеродистых феррохрома и ферротитана алюминотермическим способом и использование отвальных шлаков для производства высокоглиноземистых клинкеров, огнеупорных материалов

Ключевые слова: алюминотермия, феррохром, ферротитан, подогревающие добавки, высокоглиноземистый клинкер.

В настоящее время перспективным направлением в металлургии является разработка и промышленное освоение высокоэффективных технологий, комплексное использование техногенных минеральных ресурсов. Современный технологический процесс тесно связан с развитием металлургии, и в первую очередь создание и внедрение в производство легированных сталей и сплавов, обладающих новыми, более эксплуатационными характеристиками. В последние годы все большее значение приобретает легирование стали технически чистыми металлами, ферросплавами и лигатурами, получаемыми алюминотермическим производством. Легирование ферросплавами имеет техническое и экономическое преимущество перед легированием чистыми металлами. Применение ферросплавов значительно упрощает процесс легирования, так как введение ферросплава в виде легирующего материала уменьшает удар ведущего элемента. Более низкая температура плавления сплавов, по сравнению с чистым металлом, позволяет исключить дополнительный подогрев исходных материалов в процессе выплавки.

Алюминотермический способ получения ферросплавов является преобладающим при выплавке металлического хрома, ферротитана, ферониобия, некоторых специальных сортов феррохрома, хромтитановой и ряда других лигатур [1].

К достоинству алюминотермического процесса относятся: восстановление оксидов металлов, имеющих высокую прочность при удовлетворительном извлечении их из шихты, поскольку алюминий обладает высоким химическим сродством к кислороду; восстановление и получение сплавов и технически чистых металлов с низкой концентрацией углерода и примесей цветных металлов; простота аппаратурного оформления, небольшие капитальные затраты; возможность предварительного расплавления оксидов и флюсов в электропечи, что позволяет его значительно интенсифицировать и уменьшить расход алюминия; использование высокоглиноземистых шлаков для получения синтетических шлаков, а также клинкера высокоглиноземистого цемента, возможность использовать в шихте значительное количество отходов металлов и сплавов; простота получения, хранения и применения алюминиевого порошка по сравнению с порошками кальция и магния.

В работе исходными материалами служили: TiO_2 "ч"; FeO ТУ 6-091404-76-"ч"; Fe_2O_3 - "ч"; порошок алюминия марки ПА-4. В качестве флюсов использовались: обожженная известь – CaO; сода – $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; мел – $CaCO_3$; волластонит – $Ca_3Si_3O_9$; плавиковый шпат – CaF_2; полевой шпат - KSi_3AlO_8; нефелин – $NaAlSiO_4$ с примесью K_2O и CaO. Актюбинский хромитовый концентрат, примерный состав которого: 60-61 % Cr_2O_3; 13-14 % FeO; 0,5-0,8 % SiO2; 12-14 % MgO; до 0,08 % C. Казахстанский ильменит из Актюбинска состава: 50 % TiO_2; 55 % SiO_2; 2,9 % Al_2O_3; 32,4 % FeO; 9 % Fe_2O_3; 0,2 % S. Железорудные отходы из Темиртау состава: 84 % Fe_2O_3; 5,25 % FeO; 2,0 % $Ca(OH)_2$; 3,1 % SiO_2; 1,0 % V_2O_5; 2,4 % MgO; 1,65 % Al_2O_3; 0,6 % S.

Технологическая схема подготовки, проведения экспериментов на опытно-промышленных установках и наработки испытаний для получения ферротитана и феррохрома одинакова и включала сушку компонентов, дозирование, смешение, засыпку в форму, синтез, извлечение материала.

Для определения качественного и оценки количественного состава конденсированных продуктов сгорания нами использовались методы рентгенофазового (РФА), рентгеноструктурного (РСА), химического анализа. Образцы для этих анализов готовились в соответствии с требованиями каждого аналитического метода.

При алюминотермическом восстановлении применялся хромитовый концентрат, содержащий не менее 56% оксида хрома. При горении подобного концентрата выделяется всего12,7 ккал/г-атом (53,2 кдж/г-атом), в то время как для промышленной плавки необходимо 15,5 ккал/г-атом (81,6 кдж/г-атом). Для более полного извлечения легирующего элемента в сплав и получения безуглеродистого феррохрома температура шихты должна быть не ниже 1200 ^{0}С. С целью повышения термичности шихты, при получении безуглеродистого феррохрома из Актюбинского хромитового концентрата, и снижении вязкости расплава было решено вводить в шихту добавки, которые ускоряют горение шихты и увеличивают тепловой баланс системы. Для определения количества подогревающей добавки был произведен термодинамический расчет, являющийся рекомендательным для выбора состава. Реальное количество подогревающей добавки подбиралось экспериментально.

Эксперименты проводились внепечным способом. Процентный состав шихты и влияние соотношения компонентов на развитие процесса горения и выход сплава представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние процентного состава шихты на выход сплава

Масса, г	Состав образца, масс. %							Выход сплава, масс. %
	Конц-т	FeO	Al	Cr_2O_3	KNO_3	NH_4NO_3	CaO	
231	43,34	21,67	23,29	-	-	11,7	-	-
235	43,87	21,93	18,84	15,36	-	-	-	-
211	36,5	18,1	21,4	9,8	-	9,8	4,2	46,6
232	43,1	12,9	23,6	5,3	-	11,6	3,4	59,8
360	54,63	8,19	22,43	-	10,93	-	3,82	67,6
372	53,7	8,1	22,7	-	12,1	-	3,2	71,8
374	53,5	6,6	23,0	-	13,4	-	3,5	73,2
375	53,3	5,3	23,1	-	14,7	-	3,5	74,3

Для получения ферротитана с содержанием титана в сплаве 50% использовалось титаносодержащее сырье, полученное из отходов ванадиевого производства. По результатам РФА это вещество представляло собой анатаз с низкой степенью окристаллизованности. Содержание оксида титана (из химического анализа) 72–78 %. Подготовка сырья для металлотермического процесса включала предварительную

термическую обработку для перевода анатаза в рутильную форму. Температура превращения анатаза в рутил изменяется в широких пределах (от 400 до 1050 °С), в зависимости от способа синтеза анатаза, наличия в нем примесей, состава среды и других факторов. При отклонении состава TiO_2 от стехиометрического, температура превращения анатаза в рутил снижается [2, 3].

Отработаны температурно-временные параметры обжига, при которых в максимальной степени происходит фазовая перестройка анатаза в рутил. При отжиге – 2,5 часа и температуре 850 °С выход рутила – 78,7 %; 4,7 % – анатаз и брукит и часть титана связана с примесями ($CaTiO_3$ и $CaTi(SiO_4)O$). При более высоких температурах – 900-940°С анатаз полностью перекристаллизуется, но в бóльшем количестве образуется $CaTiO_3$ и $CaTi(SiO_4)O$. Для снижения температуры и времени превращения анатаза в рутил, добавляли титан, Al и CuO, при введении которых время восстановления уменьшалось. Введение добавок при отжиге позволило снизить температуру до 800 °С и время отработки до 1 часа. При 900 °С время – 45 мин. При этих условиях образование рутила составляло 80 – 82 %. Из полученного таким образом сырья и оксида железа (Fe_2O_3), рассчитано соотношение компонентов в системе $Fe_2O_3 + TiO_2 + Al$ для получения ферротитана с содержанием титана 50%. Для повышения энергетичности системы было рассчитано необходимое количество подогревающей добавки, обеспечивающей прохождение восстановления титана и его максимального извлечения в сплав. Разные варианты шихты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Состав шихты и выход сплава

№	Состав шихты,кг					Вес слитка,кг	Расчетный выход			Вых. сплава от теор., %	Количество Ti в сплаве по РСА
	анатаз	Fe_3O_4	Al	Плавиковый шпат	селитра		Слиток	Ti	Fe		
1	3,00	2,4	2,4	0,353	0,5	2,1	3,16	1,58	1,58	66	48
2	7,4	7,4	6,58	0,980	0,8	3,1	8,6	3,7	4,9	72	44
3	3,7	3	2,8	0,420	0,6	2,4	3,6	1,9	1,7	66	48
4	3,5	3,25	3,0	0,5	0,5	2,4	3,6	1,8	1,8	67	46
5	3,7	4,85	3,2	0,480	0,75	4,8	5,45	1,95	3,5	88,1	30

Исходя из проведенной работы, был подобран состав шихты для проведения алюминотермического получения ферротитана с содержанием титана 50 % [4]. По результатам РСА полученного сплава содержание титана в нем 46 – 48 %.

Не менее важным результатом совершенствования алюминотермического процесса является разработка технологии получения из промышленных шлаков огнеупоров, корунда и высокоглиноземистых цементов и, как следствие этого, – превращение этой отрасли металлургии в производство, в котором полностью отсутствуют отвальные шлаки.

Проведены исследования по получению из алюминотермических шлаков производства ферротитана и феррохрома высокоглиноземистых цементных клинкеров, как альтернатива традиционному способу из бокситов. Получен продукт соответствующий требованиям ГОСТ 30515-2013. Кроме того перспективным направлением использования алюминотермических шлаков является производство

огнеупорных материалов и абразивов. Это позволяет привести процесс получения ферросплавов к безотвальному производственному циклу.

Источники

1 Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. Алюминотермия. – М.: Металлургия, 1978. – 423 с.
2 Бушуев А.П., Галкин М.В., Костылев Л.С. и др. // Повышение эффективности качества ферросплваов.- М.:Металлургия,1986.-С.27-33
3 П. Кобяков. Композиционные термитные системы с оксидом титана. Химическая физика.2004.-том 23.-№12.- С.34
4 ИП 21799 МПК С22С 33/04. Способ получения ферротитана. Байдельдинова А.Н., Байракова О.С., Ксандопуло Г.И. Опубл. 15.10.2009, бюлл. № 10

О возможности получения ферросиликомарганца из марганецсодержащих брикетов жесткой экструзии

Байсанов А.С.[1], Зеленский В.П.[2], Махамбетов Е.Н.[1,3], Тимирбаева Н.Р.[1,3], Әріпбай А.С.[1,3]

([1]Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ХМИ им. Ж Абишева», г. Караганда, Казахстан
[2]АО "Жайремский горно-обогатительный комбинат", г. Караганда, Казахстан
[3]Карагандинский Государственный Технический Университет, г. Караганда, Казахстан)

В настоящее время в промышленности применяется новый способ окускования сырья – технология жесткой вакуумной экструзии. В работе показана возможность применения брикетов жесткой вакуумной экструзии в ферросплавном производстве, в качестве основного сырья в составе шихты для выплавки марганцевых ферросплавов. В качестве объекта исследования были выбраны марганецсодержащие брэксы производства JC Steele&Sons, которые были использованы для выплавки ферросиликомарганца в лабораторных условиях на печи Таммана

Ключевые слова: марганцевый концентрат, марганецсодержащий брэкс, тигельная плавка, печь Таммана, ферросиликомарганец

Главная задача любого производства была и остается – увеличение удельной производительности и качества готовой продукции. В этих условиях к процессам предварительной подготовки сырья предъявляются повышенные требования.

Известно, что выплавка ферросиликомарганца (ФСМ) ведется одновременным восстановлением кремния и марганца из шихты, включающей в себя марганцевую руду, бесфосфористый марганцевый шлак, кварцит и коксик.

При добыче марганцевых руд образуется большое количество мелочи и пылей (фракции менее 5 мм). Непосредственная загрузка рудной мелочи не желательна по следующим причинам: значительный пылевынос; резкие изменения нагрева печи с неустойчивым тепловым балансом плавки; перерасход кокса и др. [1, 2]. Рудная мелочь фракции менее 10 мм, в соответствии с требованиями производства должна использоваться для плавки в электропечах только в окускованном виде. Поэтому актуальной является задача комплексного использования марганцевых руд и возвращение мелочи, образуемой в процессе добычи руды, в металлургическое производство. В связи с этим, окускование является одним из важнейших этапов подготовки шихтового материала к металлургическому переделу. Брикетирование считается наиболее эффективным способом окускования для металлургического производства за счет возможности окускования сырья широких классов крупности практически в любых соотношениях и любого химического состава, а также эргономичности процесса.

К металлургическим брикетам предъявляются строгие требования по прочностным свойствам. Брикеты должны обладать достаточно высокой механической прочностью, обеспечивающей целостность брикетов, начиная с их производства и вплоть до загрузки в печь. При нагреве до высоких температур брикеты должны также обладать достаточной термической прочностью, однородностью химического состава и однородностью линейных размеров.

Одним из новейших методов брикетирования, позволяющий получать брикеты, которые отвечают предъявляемым требованиям является технология жесткой вакуумной экструзии. Суть технологии заключается в продавливании под давлением 3,0-3,5 МПа через отверстия в фильере влажной (12-16 %) гомогенной смеси брикетируемых материалов под вакуумом, создаваемым в рабочей камере экструдера

вакуумным насосом. Экструзионные брикеты, имеющие оптимальные и регулируемые размеры и управляемый химический состав, по существу являются новым шихтовым материалом, который получил название БРЭКС (BREX). Металлургические свойства брэксов позволяют успешно применять их в доменной плавке, а также в ферросплавных и сталеплавильных печах[3]. Высокая механическая прочность «сырых» брэксов, обусловлена созданием разряжения в вакуумной камере экструдера, благодаря чему удаляется более 93 % воздуха из формуемого материала. Это приводит к росту плотности смеси до ее формования, что обеспечивает высокую прочность при меньшем расходе связующего [4,5].

Для проведения лабораторных исследований, цель которых – обоснование возможности использования брикетов жесткой экструзии в ферросплавном производстве в составе шихты для выплавки марганцевых ферросплавов, в Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева предоставлено шесть партий марганецсодержащих брэксов производства JC Steele&Sons. Брэксы в партиях № 1-4 получены из марганцевого концентрата (класс крупности менее 3 мм), а брэксы в партиях № 5 и № 6 – из пыли марганцевого производства. Химический состав партий представлен в таблице 1.

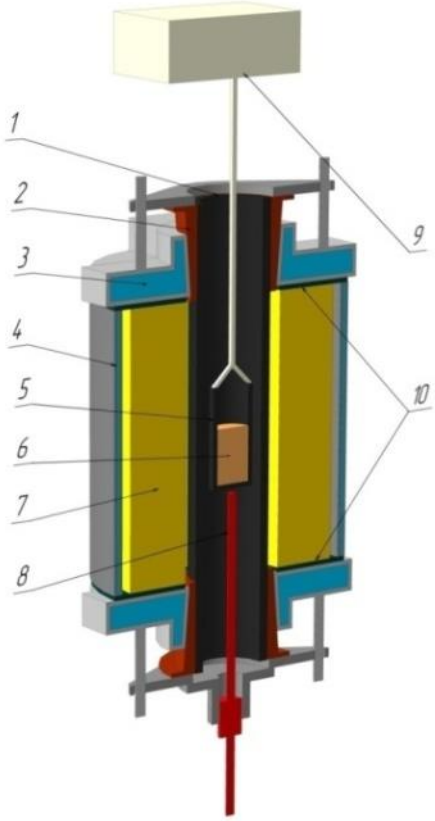
Таблица 1 – Химический состав партий брэксов

Пар-тия	Содержание, %						
	$Mn_{общ}$	$Fe_{общ}$	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Mn/Fe
1	34,61	6,73	8,60	0,26	12,19	1,87	5,1
2	33,84	5,97	8,60	0,13	11,77	1,42	5,7
3	33,46	5,53	9,14	0,26	12,19	1,85	6,1
4	31,92	6,08	9,68	не обн	11,50	2,26	5,3
5	33,84	6,29	8,60	0,13	10,94	2,61	5,4
6	33,46	5,64	9,68	не обн	10,94	2,57	5,9

Из таблицы 1 следует, что предоставленные в качестве объекта исследований партии брэксов, с учетом содержания в них марганца и кремнезема SiO_2, пригодны только для выплавки ФСМ, кроме того, они имеют достаточно низкое соотношение марганца к железу (Mn/Fe). При подготовке шихты для выплавки ФСМ их можно смешивать с марганцевыми концентратами, имеющими более высокое соотношение Mn/Fe. Для получения ФСМ из марганецсодержащих брэксов в лабораторных условиях были проведены тигельные плавки в печи Таммана (рисунок 1).

Лабораторная графитовая печь сопротивления Таммана входит в состав лабораторной установки, предназначенной для моделирования металлургических процессов за счет возможности получения высоких температур. Необходимая температура в печи достигается путем нагрева графитового стержня при прохождении через него электрического тока. Установка также включает в себя силовой трансформатор и весы, фиксирующие убыль массы шихты в процессе плавок. Регулирование температуры в печи производится плавно при помощи тиристорного регулятора напряжения, который включен в первичную обмотку силового трансформатора, что позволяет получать на выходных шинах ток в несколько тысяч ампер при низком напряжении (от 0,5 до 15 В). Тигель с шихтой помещали в печь, затем устанавливали необходимую температуру. Температуру измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР5-20, горячий спай которой находится в армированном корундовом чехле под дном тигля с шихтой. Отсчет продолжительности выдержки шихтовой смеси в печи производился с момента достижения шихтой заданной температуры. Металл и шлак, полученные в ходе плавки, выдерживали в графитовых

тиглях при постоянной температуре 1550-1600 ^{0}С в слабовосстановительной атмосфере.



1 – углеродно-графитовая трубка; 2 – медное обжимное кольцо;
3 – водоохлаждаемая крышка; 4 – водоохлаждаемый корпус; 5 – тигель;
6 – исследуемая шихта; 7 – защитная футеровка; 8 – термопара; 9 – весы,
фиксирующие потери массы шихты во времени; 10 – изоляционный материал

Рисунок 1 – Печь Таммана (в разрезе)

На основании химического и фазового составов марганецсодержащих брэксов проведен расчет состава шихты для выплавки ФСМ в печи Таммана, сделан подбор навесок и проведена серия опытных плавок. Состав шихты рассчитывался исходя из 20, 50 и 100 % - ного замещения брэксами марганцевого концентрата МК-1. Шихта состояла из марганцевого концентрата МК-1, марганецсодержащих брэксов, кварцита и восстановителя. В качестве восстановителя использовался металлургический коксик. Дозированную и перемешанную шихтовую смесь засыпали в графитовый тигель и помещали в печь. Продолжительность выдержки шихтовой смеси в печи составляла 40-80 минут при температуре 1550-1600 ^{0}С.

Динамика убыли веса в лабораторных опытах по выплавке ФСМ марки СМн-17 из марганцевых брэксов партии № 1 и партии № 4 (100% замена марганцевого концентрата МК-1 брэксами указанных партий) с одинаковым соотношением шихтовых материалов приведена на рисунке 2.

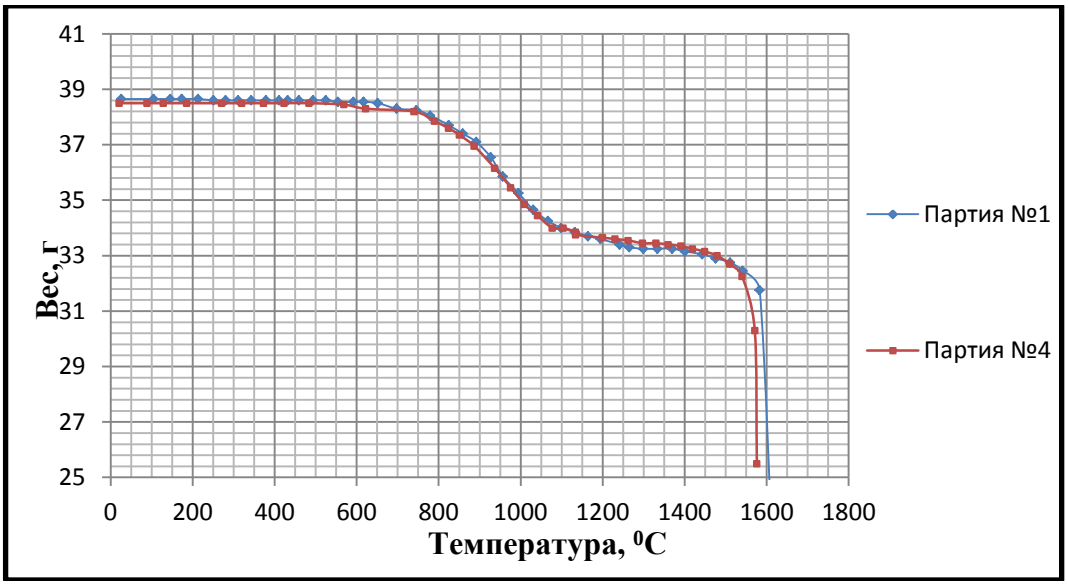


Рисунок 2 – Динамика убыли веса в лабораторных опытах по выплавке ФСМ марки СМн-17 из марганецсодержащих брэксов

Опытные плавки ФСМ из марганецсодержащих брэксов на печи Таммана сопровождались активным вспениванием шлака, что объясняется легкоплавкостью брэксов (в сравнении с богатым марганцевым концентратом), и повышенным испарением марганца и кремния. В результате опытных плавок с использованием в шихте только марганецсодержащих брэксов был получен ФСМ с пониженным содержанием марганца и кремния.

Высокие значения потерь марганца и кремния в газовую фазу объясняются их высокой летучестью при высоких температурах и тем, что в печи Таммана отсутствуют условия для конденсации марганца и кремния, в то время как при выплавке ФСМ и высокоуглеродистого ферромарганца в рудно-термической печи марганец и кремний конденсируются на колошнике. Так, согласно работе [6] убыль веса (испарение) образцов электролитического марганца при изотермической выдержке в течение 60 минут при 1000 ^{0}C и 1200 ^{0}C составила 10 % и 90 %, а для высокоуглеродистого ферромарганца – 10 % и 60 % соответственно. В реальных промышленных условиях значительная часть испарившегося марганца и кремния конденсируется на колошнике и возвращается обратно в реакционную зону.

На рудно-термических печах, где имеется возможность конденсации марганца и кремния на колошнике печи, из данного вида сырья можно прогнозировать получение ферросиликомарганца марки СМн-17, при 50 % - ном замещении кускового марганцевого концентрата марганецсодержащими брэксами.

Результаты лабораторных испытаний показали, что при 50 % - ном замещении марганцевого концентрата брэксами технико-экономические показатели процесса выплавки ФСМ улучшились. Это связано с тем, что в марганцевом концентрате МК-1 высокое соотношение Mn/Fe, что обеспечивает получение требуемого содержания марганца в ФСМ даже при его сильном испарении в процессе тигельной плавки на печи Таммана. Как следует из таблицы 2, содержание марганца в полученном ФСМ существенно увеличилось. Однако при этом кратность шлака увеличивается (1,043 без использования брэксов и 2,012 с 50% содержанием брэксов), что вызывает необходимость в дополнительных затратах тепла.

Таблица 2 – Химический состав ферросиликомарганца после тигельной плавки марганецсодержащих брэксов

Шихта	Содержание, %						
	Mn	Fe	Si	Al	C	S	P
Без использования брэксов	65,3	13	17,5	0,023	2,33	0,027	0,053
50% замена МК-1 брэксами	69,8	12	16,04	-	3,14	0,016	0,066

На данном этапе исследований положительные результаты получены при 50 % -ном замещении марганцевого концентрата МК-1 на брэксы. Получение более достоверных данных о предельном уровне замещения кускового концентрата в шихте на брэксы и о реально достижимых технико-экономических показателях процесса плавки ФСМ с применением брэксов возможно при проведении испытаний этих брэксов в рудно-термических печах мощностью 200-300 кВ*А.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что метод жесткой вакуумной экструзии является эффективным способом окускования шихтовых материалов и техногенного металлургического сырья, так как позволяет получать высокопрочные брикеты из сырой шихты уже на выходе из пресса, не требуя при этом дополнительного доупрочняющего вылеживания либо спекания с целью упрочнения. Также необходимо отметить, что получаемые брэксы обладают высокой пористостью, за счет чего обеспечивается высокая газопроницаемость окускованного сырья. В свою очередь, высокая газопроницаемость сырья интенсифицирует процессы восстановления необходимых элементов при рудно-термической плавке.

Источники

1 Рысс М.А. Производство ферросплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
2 Вегман Е.Ф. Окускование руд и концентратов. – М.: Металлургия, 1976. – 224 с
3 Курунов И.Ф., Филатов С.В., Бижанов А.М. Выбор технологии рециклинга дисперсных металлургических отходов // Труды Конгресса с межд. участием и Конференции молодых ученых ТЕХНОГЕН – 2014 «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». – Екатеринбург. 2014. – С. 267-271.
4 БижановА.М., Курунов И.Ф., Дуров Н.М. и др. Исследование механической прочности брэкса. Часть 1 // Металлург. 2012. № 7. С. 32–35
5 БижановА.М., Курунов И.Ф., Дуров Н.М. и др. Исследование механической прочности брэкса. Часть 2// Металлург. 2012. № 10. С. 36–40
6 Самуратов Е.К., Абиков С.Б., Акуов А.М. [и др.] Изучение электрического сопротивления марганцевого агломерата и брикета для последующего металлургического передела // Технические науки - от теории к практике: сб. ст. по матер. LXII междунар. науч.-практ. конф. № 9(57). – Новосибирск: СибАК, 2016. – С. 40-48.

Применение диаграмм состояния для термодинамической оценки выплавки ферросплавов

Байсанов С.О.[1], Толоконникова В.В.[1], Нарикбаева Г.И.[1], Корсукова И.Я.[1], Әмірбек А.Т.[2]

([1]Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ХМИ им. Ж.Абишева», г. Караганда, Казахстан, [2]Назарбаев Интеллектуальная школа, г. Караганда, Казахстан)

Разработанная методика расчета положения линий моновариантных фазовых равновесий позволила применять диаграммы состояния для термодинамической оценки выплавки ферросплавов.

Ключевые слова: диаграммы фазового состава, степень диссоциации, конгруэнтные соединения.

Одним из основных направлений физической химии, в частности химической термодинамики, являются исследования по прогнозу и расчету диаграмм состояния. Диаграммы состояния, имеющих важнейшее значение при разработках новых высокоэффективных составов сплавов и материалов и их технологии получения, представляют особый интерес из-за наличия в них непосредственной связи между термодинамическими свойствами исходных компонентов и равновесными фазами. При этом наблюдаемые линии фазового равновесия во всех классах и типах систем является следствием химических взаимодействий первичных компонентов. Данное обстоятельство позволяет ставить задачу расшифровки диаграмм состояний с получением термодинамических свойств расплавов и твердых растворов.

По разработанной ранее методике описания линий моновариантных фазовых равновесий через осмотический коэффициент Бьеррума-Гуггенгейма мы получили достаточно точное математическое выражение в виде модифицированного уравнения Шредера-Ле-Шателье, описывающее реальное положение линий ликвидус и солидус на диаграмме состояния. Однако в областях конгруэнтно плавящихся соединений графики зависимости Φ_i от a_i^L / a_i^S даже при пересчете составов на частные системы не ложились на прямую. В данной работе на примере системы Fe-Si установлены истинные значения $\Phi_i^{'}$ через степень диссоциации химического соединения.

Степень завершенности процесса может быть выражена с помощью степени диссоциации. Степень диссоциации α - это отношение числа продиссоциированных молей вещества к моменту равновесия к общему числу молей данного вещества перед диссоциацией:

$$\alpha = \frac{dn_i}{n_i^0}.$$

Рассмотрим расчет положения линий моновариантных фазовых равновесий через степень диссоциации химического соединения на примере конгруэнтно плавящегося соединения АВ: АВ = А + В.

Рассчитываем количество молей веществ в равновесном состоянии системы:

$$n_{AB} = z_{AB} - \alpha;\ n_A = z_A + \alpha;\ n_B = \alpha,$$

где n_{AB}, n_A, n_B - количество молей веществ АВ, А, В в равновесном состоянии; z_{AB}, z_A - количество молей веществ АВ и А в исходном состоянии; α - степень диссоциации.

Общее количество молей АВ, А и В в смеси будет равно:

$$\sum n = z_{AB} - \alpha + z_A + \alpha + \alpha = 1 + \alpha .$$

Мольная доля каждого компонента смеси составит:

$$x_{AB} = \frac{z_{AB} - \alpha}{1+\alpha}; \quad x_A = \frac{z_A + \alpha}{1+\alpha}; \quad x_B = \frac{\alpha}{1+\alpha}.$$

Для определения степени диссоциации конгруэнтно плавящегося соединения необходимо знать величину константы равновесия реакции диссоциации как функцию температуры

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_p(T)}{RT},$$

$$K_P = \frac{x_A x_B}{x_{AB}} = \exp\left(-\frac{\Delta G(T)}{RT}\right).$$

Выразим константу равновесия в реакции диссоциации через мольные доли компонентов смеси:

$$K_P = \frac{z_A\alpha - \alpha^2}{z_{AB} + z_{AB}\alpha - \alpha - \alpha^2}.$$

Из этого уравнения определяем степень диссоциации конгруэнтно плавящегося соединения:

$$\alpha_{1,2} = \frac{K_p Z_{AB} - Z_A - K_p \pm \sqrt{K_p^2(1+Z_{AB})^2 + 2K_p(Z_A - Z_A Z_{AB} + 2Z_{AB}) + Z_A^2}}{2 + 2K_p}.$$

Таким образом, на примере образования конгруэнтного плавящегося соединения АВ нами показана разработанная методика расчета истинного положения линий ликвидус и солидус на диаграмме состояния через степень диссоциации химического соединения, т.е. если полученные расчетные данные зависимости $\Phi'_{ист}$ от a_i^L/a_i^S будут прямолинейны, а значит были учтены все взаимодействия в расплаве.

Система железо-кремний: диаграмма состояния Fe-Si значима при оценке структуры ферросплавов и их температурных характеристик. В сплавах данной системы существуют следующие фазы: α - и j- растворы на основе железа, упорядоченная α_2 - фаза, Fe_3Si, Fe_2Si, Fe_5Si_3, FeSi, $FeSi_2$, Fe_2Si_5 и Si. Обширный обзор работ о влияния кремния на α⇔j превращения железа сделан в работах [1,2,3]. С учетом важности этой системы для практики ферросплавного производства и сложности она нами рассматривается более подробно.

По данной системе были установлены корреляционные зависимости коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма с учетом степени диссоциации или ассоциации для четырех областей кристаллизации.

1. Область кристаллизации Fe до точки эвтектики 0,34 ат.%. При учете образования структуры α-Fe_3Si коэффициент Бьеррума-Гуггенгейма на рисунке 1 принимает корреляционную зависимость с коэффициентом корреляции 0,99. В таблице 1 приведены термодинамические данные по расчету степени образования структуры Fe_3Si в данной области кристаллизации. Необходимо отметить, что структура низшего силицида железа включает два типа неравноценных связей: металл-металл и металл-кремний. Можно предположить, что в жидком состоянии эти связи разделяются и реализуется не ближний порядок соединения α'-Fe_3Si, а квазикристаллическая структура Fe-Fe + Fe-Si. При этом группировки Fe-Si имеющие разнородные окружение атомов, могут быть построены так же, как и фаза α'-Fe_3Si на основе упорядоченного раствора замещения кремнием атомов железа в структуре α-Fe.

Таблица 1 – Область кристаллизации Fe на участке Fe-Si

ΔG^0	Кр	α	x(нов.) $^{(L)}_{FeSi}$	$\Phi''_{FeSi\ нов.}$
-33833	9,46	0	1	0
-33346	9,3647	0,1617	0,9851	0,6752
-33075	9,3113	0,3068	0,9747	0,6183
-32805	9,2576	0,434	0,9671	0,6472
-32534	9,2037	0,5833	0,9597	0,6675
-32263	9,1494	0,6828	0,9553	0,7294
-31993	9,0949	0,7828	0,9512	0,7871
-31722	9,0400	0,8834	0,9475	0,8418
-31451	8,9849	0,9845	0,9440	0,8942

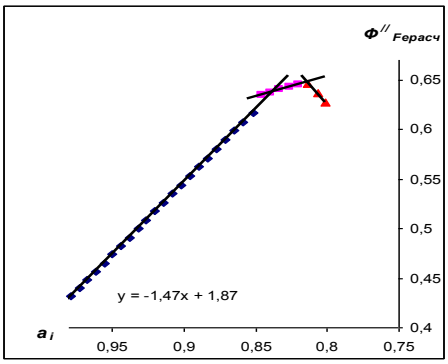
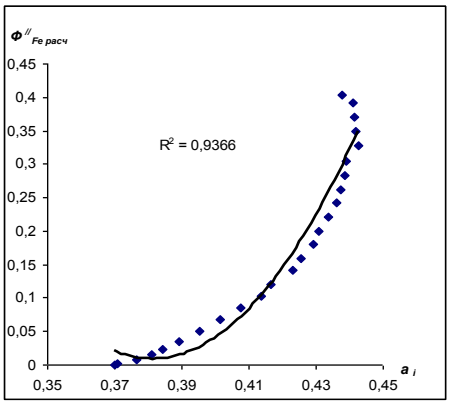


Рисунок 1 – Зависимость осмотического коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма для квазисистемы Fe-Si

2. Для квазибинарной системы Fe-FeSi построены графики зависимости осмотического коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма от активности. На рисунке 2 видно, что для данной области кристаллизации характерно наличие образования ассоциатов FeSi. При учете степени диссоциации FeSi (таблица 2) получены новые

Таблица 2 – Область кристаллизации FeSi на участке FeSi-Si

ΔG^0	Кр	α	x(нов.) $^{(L)}_{FeSi}$	$\Phi''_{FeSi\ нов.}$
18401	0,26846	0,46005	0,36982	0
18480	0,26673	0,45596	0,37091	0,00140
18878	0,25820	0,44216	0,37641	0,00855
19275	0,24992	0,39764	0,38089	0,01592
19672	0,24186	0,36282	0,38447	0,02346
20221	0,23105	0,32822	0,38909	0,03430
21002	0,21633	0,29132	0,39532	0,05034
21780	0,20243	0,26291	0,40145	0,06713
22555	0,18931	0,23982	0,40762	0,08467
23327	0,17694	0,21969	0,41358	0,10293
24096	0,16528	0,19650	0,41655	0,12099
24861	0,15429	0,18293	0,42315	0,14095
25623	0,14395	0,16448	0,42531	0,15987
26382	0,13421	0,15076	0,42925	0,18013
27138	0,12505	0,13635	0,43091	0,19979
27891	0,11644	0,12486	0,43387	0,22066
28640	0,10835	0,11409	0,43614	0,24165
29359	0,10096	0,10419	0,43752	0,26250
30129	0,09362	0,09465	0,43863	0,28356
30868	0,08693	0,08595	0,43883	0,30426
31604	0,08067	0,07973	0,44261	0,32848
32337	0,07481	0,07211	0,44163	0,34884
33067	0,06931	0,06562	0,44151	0,37025
33793	0,06416	0,05961	0,44084	0,39134
34516	0,05970	0,05387	0,43772	0,40323



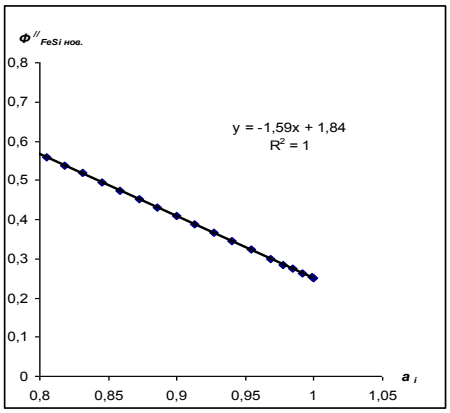


Рисунок 2 – Зависимость осмотического коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма для квазисистемы FeSi -Si

графики осмотического коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма (рисунок 2) с корреляционной зависимостью R=0,9366.

Для второй области кристаллизации квазисистемы FeSi-Si в таблице 3 представлены расчетные термодинамические данные. Графики зависимости осмотического коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма представлены на рисунке 3 а, б. Вогнутость графика (рисунок 3) говорит о том, что для данной области кристаллизации характерно наличие в расплаве конгруэнтного химического соединения FeSi. Учет данного соединения по разработанной нами методике позволил получить новый график (рисунок 3б) с корреляционной зависимостью 0,9982.

Таблица 3 – Область кристаллизации FeSi на участке FeSi-Si

ΔG^0	K_p	α	$x(нов.)^{(L)}_{FeSi}$	$\Phi''_{FeSi\ нов.}$
18400,6	0,268	0,46	0,36982	0
18480,3	0,267	0,425	0,37045	0,0014
18878,3	0,258	0,393	0,37485	0,0085
19275,4	0,25	0,373	0,37935	0,0159
19671,8	0,242	0,356	0,38382	0,0234
20220,6	0,231	0,328	0,38909	0,0343
21001,9	0,216	0,289	0,39491	0,0503
21780,1	0,202	0,258	0,39993	0,0669
22555,1	0,189	0,232	0,40465	0,0841
23326,9	0,177	0,209	0,40884	0,1016
24095,6	0,165	0,183	0,40873	0,1184
24861,0	0,154	0,164	0,41030	0,1361
25623,2	0,144	0,148	0,41166	0,1542
26382,2	0,134	0,132	0,41092	0,1713
27137,9	0,125	0,117	0,40784	0,1875
27890,5	0,116	0,105	0,40708	0,2051
28639,8	0,108	0,096	0,40797	0,2237
29358,8	0,101	0,088	0,40803	0,2421
30128,6	0,094	0,08	0,40920	0,2615
30868,1	0,087	0,073	0,40826	0,2797
31604,3	0,081	0,067	0,41106	0,3012
32337,3	0,075	0,062	0,41352	0,3229
33066,9	0,069	0,057	0,41564	0,3448
33430,5	0,067	0,055	0,41503	0,3543

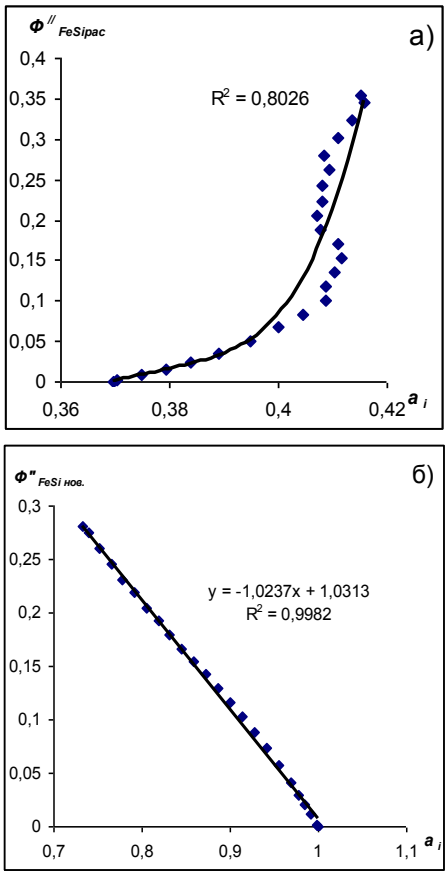


Рисунок 3 – Зависимость осмотического коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма для системы Fe-Si

3. Область кристаллизации α-Si.

На рисунке 4 а дан график зависимости Φ" от a_i для области кристаллизации α-Si. По мере снижения температуры от температуры плавления чистого кремния 1685 К до температуры эвтектики 1481 К происходит образование ассоциатов Fe_xSi_y. Причем «нарастание» происходит очень интенсивно.

Результаты расчетов степени образования химического соединения по полученным раннее уравнениям приведены в таблице 4. Построенный новый график Φ" от a_i на рисунке 4 показывает, что только учет уже одного устойчивого соединения FeSi дает нам прямолинейную зависимость.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать основополагающий вывод: осмотический коэффициент Бьеррума - Гуггенгейма может

Таблица 4 – Область кристаллизации Si на участке Si-FeSi

ΔG^0	K_p	α	$x(нов.)^{(L)}_{FeSi}$	$\Phi''_{FeSi\ нов.}$
-25082	5,87962	0,92447	0,48037	0
-25216	5,96661	0,9216	0,47960	0,01421
-25349	6,05512	0,91679	0,47829	0,02839
-25481	6,14512	0,91197	0,47697	0,04256
-25612	6,23661	0,90906	0,47618	0,05679
-25679	6,27338	0,90847	0,47602	0,05964
-26014	6,46084	0,90549	0,47520	0,07389
-26347	6,65472	0,90343	0,47463	0,08822
-26680	6,85519	0,90229	0,47431	0,10266
-27148	7,14990	0,89407	0,47203	0,12235
-27816	7,59621	0,88673	0,46998	0,15085
-28479	8,07445	0,87729	0,46731	0,17906
-29140	8,58726	0,86865	0,46485	0,20731
-29798	9,13741	0,8579	0,46175	0,23511
-30452	9,72799	0,84504	0,45800	0,26231
-31103	10,3624	0,83494	0,45502	0,28990
-31751	11,0442	0,82273	0,45137	0,31681
-32396	11,7775	0,80843	0,44703	0,34287
-33038	12,5667	0,79007	0,44136	0,36728
-33776	13,5203	0,78255	0,43900	0,39484
-34311	14,3324	0,77053	0,43519	0,42073
-34943	15,3199	0,75763	0,43105	0,44601
-35571	16,3856	0,75148	0,42905	0,47385
-36197	17,5364	0,74425	0,42668	0,50125
-36819	18,7810	0,73396	0,42328	0,52719
-37438	20,1251	0,72947	0,42178	0,55592
-38053	21,5805	0,72391	0,41992	0,58422
-38665	23,1078	0,71725	0,41767	0,60883

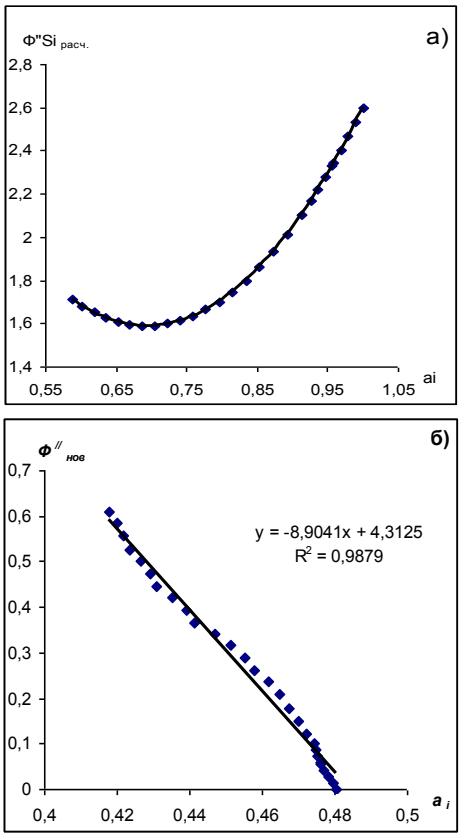


Рисунок 4 – Зависимость осмотического коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма для квазисистемы Si-FeSi

служить критерием структуры расплавов вдоль линий моновариантных фазовых равновесий. Его «выпрямление» от первоначальных значений (выпуклость-диссоциация, вогнутость-ассоциация) при учете степени диссоциации химических соединений предполагает наличие лишь слабых сил межмолекулярного взаимодействия (ван-дер-ваальсовских).

Источники

1 Вол Д.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. В 4-х т. - М.: Физматиз, 1962.
2 Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов. - М.: Металлургия, 1973. - 760 с.
3 Ортруд Кубашевски. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Справочник под ред. д.т.н. Л.А. Петровой. - М.: Металлургия, 1985. - 184 с.

Способ изготовления и применения брикетированного сырья, на основе конденсированного микрокремнезема для производства технического кремния

Жукенов М.Д.[1], Жукенов М.М.[2]
([1]ICMD Holding GmbH, Hannover Area, Germany, [2]АО «Темиртауский электрометаллургический комбинат», г.Темиртау, Казахстан)

В статье приводятся данные по процессам брикетирования конденсированного микрокремнезема и отсевов углеродистых восстановителей, получаемых в качестве побочных продуктов при выплавке технического кремния, а также использования полученных брикетов в качестве вторичного сырья.

Ключевые слова: брикетирование, микрокремнезем, технический кремний.

Проблема использования пыли, которая выделяется в процессе рудотермической плавки технического кремния весьма актуальна. Данный материал имеет ограниченное использование и создает значительные экологические проблемы при длительном хранении. Вместе с тем по химическому составу эта пыль – конденсированный микрокремнезем вполне пригодна для повторного использования в технологии плавки. Однако гранулометрический состав этого материала не позволяет использовать его непосредственно в процессе плавки без предварительной подготовки. Микрокремнезем достаточно мелкодисперсный материал и будет вынесен из печи восходящими потоками газов. Химический и гранулометрический состав конденсированного микрокремнезема представлен в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Гранулометрический состав микрокремнезема

Класс крупности, мм	γ, %	Класс крупности, мм	γ, %
+ 0,071	59,12	+0,045	73,47
- 0,071	40,88	- 0,045	26,53

Таблица 2 – Прочие характеристики выборки партий конденсированного микрокремнезема январь-июль 2018 года ТОО «Tau-Ken Temir»

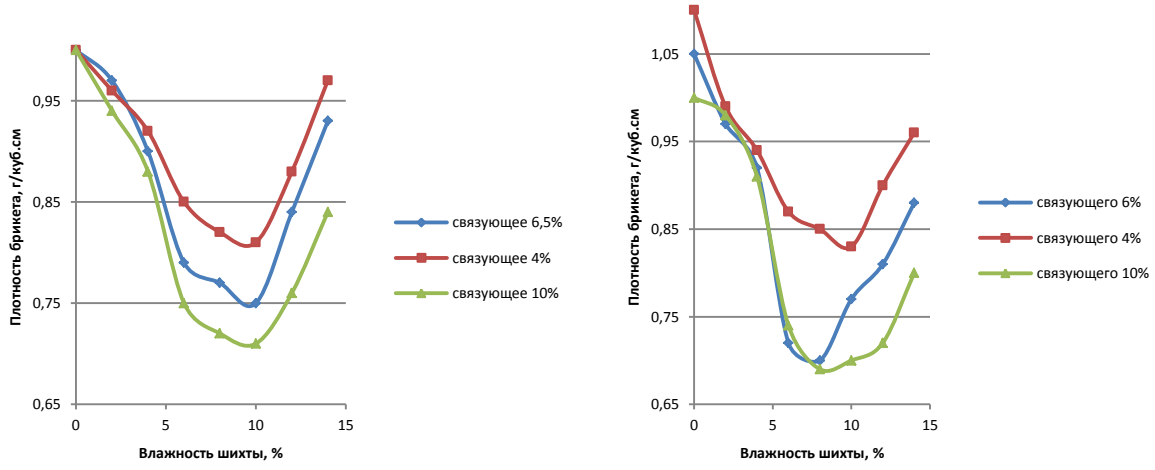
№ п/п	SiO_2	$C_{общ}$	Влага	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	pH	плотность, г/см^3	прочее, %	П.П.П
1	92,65	2,02	0,19	0,02	0,3	1,8	7,88	0,37	1,13	1,89
2	90,12	2,25	1,11	0,01	0,16	0,9	6,15	0,28	1,08	4,37
3	92,18	1,91	0,2	0,02	0,3	2,1	8,1	0,45	0,88	2,41

Известна шихта и способ подготовки шихтовых материалов, которые включают агломераты скомпонованной смеси, содержащей мелкодисперсные кремнезем и углеродсодержащие компоненты, щелочное связующее, порошкообразный кремний, мелкодисперсный углеродсодержащий компонент фракции 0,1-0,5 мм, в качестве мелкодисперсных кремнеземсодержащих компонентов мелкодисперсный кремнеземсодержащий компонент фракции 0,1-0,5 мм и микрокремнезем при следующем соотношении компонентов: мелкодисперсный углеродсодержащий компонент фракции 0,1-0,5 мм - 30-35 мас.%; мелкодисперсный кремнеземсодержащий компонент фракции 0,1-0,5 мм - 45-55 мас.%; микрокремнезем - 7,5-12 мас.%; порошкообразный кремний - 0,5-2 мас.%; щелочное связующее - 5-8 мас.% [1].

Способ приготовления ее компонента - формованного материала включает смешение мелкодисперсного кремнеземсодержащего материала с углеродсодержащим восстановителем и щелочным связующим, формование и сушку, в качестве кремнеземсодержащего материала используют пыль фильтров газоочистки производства кремния, восстановителя - нефтяной кокс, на формование подают шихту следующего состава, мас.%: нефтяной кокс 55-70, пыль фильтров газоочистки производства кремния 25-50, щелочное связующее 3-5 и формуют материал крупностью 6-50 мм и сушат до влажности 6-8%, кроме того, на формование подают нефтекокс, содержащий фракцию не более 8 мм в количестве не менее 70 мас. %, а на смешение подают 10-15%-ный водный раствор щелочи натрия [2]. Недостатками данного способа являются не полное вовлечение в переработку пылей фильтров газоочистки производства кремния. Часть этих отходов остается не востребованной из-за ограничений по доле этого материала в составе шихты, высокий расход электроэнергии – минимально 15,3 тыс.кВт*ч/т, низкое качество получаемой продукции. Доля кремния марки выше 553 не более 50% в общем объеме производства, применение дорогостоящего связующего – натриевой щелочи.

Решение этих проблем достигается путем использования в составе брикетов смеси отсевов: нефтяного кокса, древесного угля, кокса термоокислительного коксования фракции обеспечивающей нормальную работу брикетировочного оборудования, но не более 25 мм в произвольном соотношении, применения вместо щелочного связующего водного раствора жидкого стекла, введение в состав шихты вне брикета новых шихтовых материалов - каменного угля, кокса термоокислительного коксования, извести обожженной или не обожженной или известняка, с одновременным сокращением в составе шихты вне брикетов доли древесной щепы. На формование подают шихту, содержащую отсевы нефтяного кокса, древесного угля, кокса термоокислительного фракции, пыль фильтров газоочистки производства кремния, жидкое стекло в соотношении, определяемыми рамками общего состава шихты, включающего в общей сумме сбрикетированные компоненты и компоненты вне брикетов. Доля кремнезем-углеродсодержащей шихты, представленной в виде предварительно сформованного материала, также определяется указанными выше рамками. Полученные брикеты или подвергают термообработке при температуре 0-300^{0}С в течении 20-30 мин в слабо окислительной среде, или выдерживают на складе шихтовых материалов в течении не менее 5 суток или сочетают два этих технологических приема. Шихта для производства кремния включает кварцит (кварц), древесную щепу, древесный уголь, мелкодисперсный кремнезем в виде пыли газоочистки производства кремния, каменный уголь, жидкое стекло, известь обожженная или не обожженная или известняк, отсевы нефтяного кокса, древесного угля, кокса термоокислительного коксования, кокс термоокислительного коксования при следующем соотношении компонентов, мас.%: кварцит (кварц) 5,5-39,7; древесная щепа 6,5-17,0; древесный уголь 5,0-13,0; пыль фильтров газоочистки производства кремния 2,0-44,2; жидкое стекло 0,05-1,50; известь обожженная или не обожженная или известняк 0,0-2,0; каменный уголь 9,3-22,6; сумма отсевов нефтяного кокса, древесного угля, кокса термоокислительного коксования 1,2-26,0, кокс термоокислительного коксования – 0,0-4,5.

Оптимизация увлажнения и количества связующего при брикетировании осуществляется путем построения графиков, представленных на рисунке 1. Оптимальное усилие, необходимое для получения брикетов удовлетворительного качества с точки зрения реакционной способности и термической прочности определяли путем построения диаграмм, пример которой представлен на рисунке 2. Также проводили оптимизацию по определению механической прочности на сжатие на напольной испытательной системе 5982 INSTRON с построением нагрузочных диаграмм, пример которой представлен на рисунке 3.



а б

Рисунок 1 – Зависимость насыпного веса брикетов от влажности шихты и расхода связующего при а – усилии брикетирования 2 МПа, б – усилии брикетирования 150 МПа гранулометрический состав брикетировочной среды - соотношение фракций 0-1; 1-3; 3-5 мм – 35/35/30

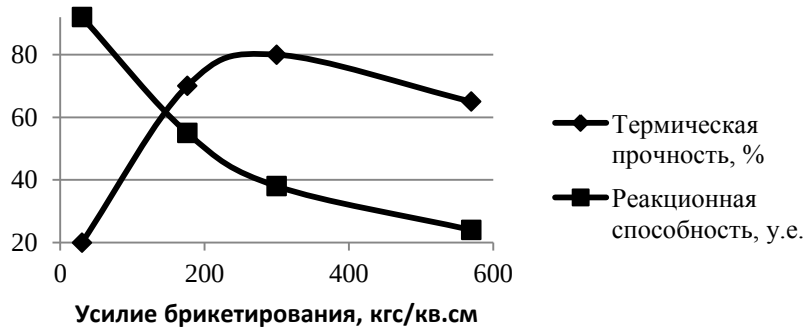


Рисунок 2 – Зависимость термической прочности и реакционной способности брикета от усилия брикетирования при соотношении фракций 0-1, 1-3 и 3-5 мм 60:25:15

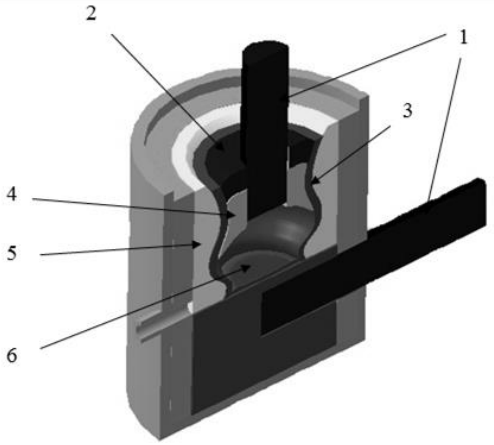
Диаметр [mm]	Скорость на шаге 1 [mm/min]	Максимум Нагрузка [kN]	Нагрузка при разрушении [kN]
10,00000	10,00000	0,97	0,36

Рисунок 3 – Диаграмма нагрузок на брикет сферической формы составом: микросилика – 60 %, отсев спец.кокса – 40 %

Таблица 3 – Оптимизация выплавки технического кремния с применением брикетированного сырья на основе микрокремнезема

№	Компания плавок	Насыпной вес шихты, кг/м^3	Металл, кг	Съем эл. энергии, кВт*ч	Активная мощность, кВт	Удельный расход эл. энергии, кВт*ч/кг	Извлечение кремния, %	Производительность, кг/ч	Время компании, час	Плотность мощности, кВт/м^2	$С_{тв}$
1	Базовая (стандартная) шихта	0,61	161,3	6768	72,0	41,96	70,95	1,72	94	576,0	1,471
2	Брикет состава 40% отсевов спец.кокса и 60% (1) микросилики при степени замены 30%	0,56	52,1	2208	84,9	42,38	82,76	2,00	26	679,4	1,198
3	Брикет состава 40% отсевов спец.кокса и 60% (1) микросилики при степени замены 50%	0,62	25,7	1720	86,0	66,93	78,18	1,29	20	688,0	1,315
4	Смесь брикетов состава 40% отсевов спец.кокса и 60% микросилики (1), состава древесный уголь – 10%; спец.кокс – 20%; микросилика – 70% (2), состава древесный уголь – 15%; микросилика – 85% (3) с незначительным использованием стандартной шихты (97% брикета). При $С_{тв}$ шихты - 1,073	0,63	19,5	1232	77,0	63,18	44,10	1,22	16	616,0	1,073
5	Брикеты состава древесный уголь – 10%; спец.кокс – 20%; микросилика – 70% (2) (100% брикета). При $С_{тв}$ шихты - 1,466	0,64	30,3	2112	72,8	69,70	38,56	1,04	29	582,6	1,466

Испытания по выплавке технического кремния, с использованием брикетированной моношихты, полученной из различных видов низкозольных восстановителей и пыли газоочистки (микросилики), проводились на крупно-лабораторной дуговой однофазной печи с графитовым электродом и проводящей подиной мощностью 200 кВА. Электропечь двухэлектродная причем один электрод закоксован в подине подовой массой рисунок 4, то есть электропечь имеет строение подобное электропечи типа «Миге». Оптимизация процесса выплавки технического кремния проводилась методом перебора различных вариантов брикетов. Один из вариантов процесса оптимизации представлен в таблице 3. Применение предлагаемого способа производства технического кремния позволит снизить себестоимость, улучшить технико-экономические показатели производства, увеличить объем прибыли от производственной деятельности за счет увеличения качества продукции и появления возможности реализации ее по более высокой цене.



1 - электроды; 2 - исходная шихта; 3 - зона размягченной шихты;
4 - переходная зона; 5 - пристенный гарнисаж;
6 - расплав и метало карбидная настыль.

Рисунок 4 – Строение ванны рудно-термической печи с трансформатором мощностью 200 кВА

Источники

1 Патент РФ № 2431602 Черняховский Л.В., Тиунов Ю.А., Паткин П.Г. от 20.10.2011 Шихта для выплавки кремния рудно-термическим восстановлением
2 Патент РФ №2151738 Евсеев Н.В., Радченко Н.Ф., Аносов В.Ф., Теляков Г.В., Ястребов Ю.П., Федоров Н.И. от 27.06.2000, Шихта для производства кремния и способ приготовления формованного материала для производства кремния

Производство стали и ферросплавов с использованием борсодержащих материалов

Жучков В.И., Бабенко А.А., Заякин О.В., Сычев А.В., Салина В.А.
(ФГБУН «ИМЕТ УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия)

В работе приведены результаты получения ферросплавов и стали с использованием боратовых руд. Разработан способ выплавки борсодержащего ферросилиция, который не требует капитальных затрат и внедрен на Серовском заводе ферросплавов. Способ производства и переработки борсодержащих окатышей применен на АО «Соколовско-Сарбайское горно-обогатительное производственное объединение» (ССГПО) и ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ММК). Разработан и внедрен на АО «АрселорМиттал Темиртау» (АМТ) метод прямого легирования бором металла путем присадки борсодержащих оксидных материалов в сталь. Применение его позволило сократить расход марганцевых ферросплавов с 0,5 до 1,4 кг/т для стали 09Г2С, исключить применением ферробора и CaF_2. Содержание 0,001% В в стали 08КП позволило увеличить предел текучести и временного сопротивления на 73,4 и 30,5 МПа соответственно, при этом относительное удлинение составило 33,6. Отмечается, что наличие в России и Казахстане больших запасов боратовых руд делает актуальной продолжение работ по их применению в черной металлургии.

Ключевые слова: бор, ферросплав, сталь, плавка, пластичность, прочность.

В настоящее время ключевой задачей металлургии является повышение качества продукции. Это связано с тем, что существенно возросли требования к эксплуатационным характеристикам чугуна, стали, алюминия, меди и т.д. Качество производимой продукции на данном этапе определяет успех развития экономики стран и их экспортный потенциал. Действенным средством повышения качества металла является легирование с использованием таких элементов как хром, никель, молибден, ванадий, ниобий, бор и другие. Среди них особое внимание заслуживает бор, концентрация которого в стали на уровне 0,001-0,003% позволяет значительно повысить её пластические и прочностные свойства [1, 2].

В последние годы значительный вклад в эффективное использование бора в черной металлургии вносит Институт металлургии УрО РАН в тесном взаимодействии с Химико-металлургическом институтом им. Ж. Абишева, при участии М.Ж. Толымбекова, С.О. Байсанова, А.А. Акбердина, А.С. Ким.

В металлургической промышленности бор используют для модифицирования и микролегирования [3]:

– чугунов всех основных классов (ковких, серых, модифицированных, белых) с целью воздействия на формирование литой структуры и регулирования графитизации;

– конструкционных низколегированных и высокопрочных сталей для повышения прокаливаемости и механических характеристик;

– жаропрочных сталей и сплавов на основе железа, хрома и никеля для повышения механических и жаропрочных свойств при повышенных температурах;

– коррозионностойких сталей и сплавов на основе железа, хрома и никеля для повышения их пластичности при горячей деформации, увеличения стойкости против межкристаллитной коррозии в слабоокислительных средах и коррозионного растрескивания;

– нержавеющих сталей различных структурных классов, используемых в атомной энергетике, в том числе и для изготовления элементов биологической защиты;

– литых тугоплавких сплавов на основе молибдена и вольфрама для измельчения структуры и рафинирования металла от кислорода, повышения его высокотемпературной пластичности и хладостойкости;

– аморфных борсодержащих сплавов.

Бориды находят применение как самостоятельные материалы, имеющие высокую температуру плавления, твердость, сверхпроводимость, магнитные свойства. Широкое применение бора для микролегирования стали обусловлено его низкой стоимостью, доступностью, безопасностью применения и экологической безвредностью.

В металлургии для легирования бором широкое распространение получил ферробор, содержащий от 6 до 17% бора, который выплавляют с использованием дорогостоящего борного ангидрида (B_2O_3) и алюминиевого порошка. Из-за высокого содержания бора в ферросплаве и низкой концентрации его в стали расход ферробора мал, что не позволяет добиться равномерного распределения легирующего элемента в объеме металла. Кроме того, при высоких температурах сталеплавильного процесса имеет место угар бора. Нами предложен способ производства борсодержащего ферросилиция, который получают обработкой расплавленного ферросилиция борным ангидридом или природной боратовой рудой [4, 5]. Расход кремния ферросилиция рассчитан на полное восстановление бора из борного ангидрида. Опытно-промышленные плавки показали возможность производства борсодержащего ферросилиция в рудовосстановительной электропечи мощностью 22 МВ·А Серовского завода ферросплавов (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав ферросиликобора

Характеристика пробы	Состав ферросиликобора, %		
	B	Si	P
Выпуск	<0,005	66,4	0,026
Верх ковша	0,41		
Середина ковша	0,38	65,0	0,028
Низ ковша	0,40		
Слиток	0,45	65,6	0,031
Усредненный химический состав	0,41	65,3	0,029

Разработанная технология получения ферросиликобора, внедренная на Серовском заводе ферросплавов, не требует капитальных затрат, реализуется на действующих печах и использует дешевые шихтовые материалы. Применение нового сплава на Северском трубном заводе позволило получить высокий экономический эффект при микролегировании стали бором.

Авторами разработаны метод прямого легирования стали оксидными материалами, производство и переработка борсодержащих агломератов или окатышей. Переход бора из последних в чугун, сталь и в последующим в прокат позволяет заметно улучшить эксплуатационные характеристики последнего. По данным опытов на ММК относительное удлинение стали марки 08Ю выросло на 5,2 %, а коэффициента штампуемости на 30%. Эта технология не имеет аналогов, разработана и проверена в промышленных масштабах впервые в мировой практике [1].

Разработан и внедрен в производственную практику метод получения качественного металла присадкой борсодержащих оксидных материалов непосредственно в шлак [6-8]. Результаты исследования вязкости шлаков системы CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3-B_2O_3, их рафинирующих свойств и равновесного межфазного распределения бора между шлаком и металлом легли в основу разработки технологии формирования основных борсодержащих шлаков в сталеразливочном ковше на

установки ковш-печь конвертерного цеха «АрселорМиттал Темиртау» (АМТ). Формирование основных борсодержащих шлаков осуществляли загрузкой в сталеразливочный ковш извести, колеманита (39-41% B_2O_3, 26-28% CaO, ≤5% SiO_2, 3% MgO) и пирамидального алюминия. Внедрение этой технологии позволило получить сталь с содержанием 0,001– 0,008% B, не более 0,004–0,014% S, сократить расход марганцевых ферросплавов от 0,5 кг/т до 1,4 кг/т для стали 09Г2С, исключить присадку ферробора и CaF_2 и достигнуть высоких механических свойств готового металлопроката.

С целью изучения влияния основности (CaO)/(SiO_2), концентрации B_2O_3 на десульфурацию стали проведено термодинамическое моделирование с применением программного комплекса HSC 6.12 Chemistry (Outokumpu) [9]. Расчеты выполнены с применением модуля «Равновесные составы» (Equilibrium Compositions) при температуре 1600^0C, давлении 1 атм, объеме газовой фазы 2,24 $м^3$ N_2. Диапазон основности шлака был 2-5 при содержании в нем B_2O_3 2, 4% и без B_2O_3. Для работы использовали алгоритм программы минимизации потенциала Гиббса (программа «GIBBS»). В качестве исходных компонентов для проведения термодинамического моделирования использовали состав борсодержащего шлака системы CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3-B_2O_3 (таблица 2) и среднеуглеродистую сталь состава, %: 0,4 C; 0,2 Si; 0,02 Al; 0,8 Mn; 0,1 Cr; 0,027 S; Fe – остальное.

Таблица 2 – Химический состав борсодержащих шлаков и их основность

№ п/п	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	B_2O_3	Основность шлака
1	50	25	8	15	2	2
2	48,7	24,3	8	15	4	2
3	56,3	18,7	8	15	2	3
4	54,8	18,2	8	15	4	3
5	60	15	8	15	2	4
6	58,4	14,6	8	15	4	4
7	62,5	12,5	8	15	2	5
8	60,8	12,2	8	15	4	5
9	51,5	25,5	8	15	0	2
10	58,8	18,2	8	15	0	3
11	61,6	15,4	8	15	0	4
12	64,1	12,7	8	15	0	5

Результаты термодинамического моделирования представлены в виде графических зависимостей содержания серы в металле [S] от основности шлака (CaO)/(SiO_2) и количества B_2O_3 в шлаке (рисунок 1).

Как кислый оксид B_2O_3 снижает рафинирующую способность шлака, но позволяет поднять в нем концентрацию эффективного десульфуратора CaO без ухудшения физических свойств. Данные термодинамического моделирования показывают, что наибольшее отрицательное влияние B_2O_3 на рафинирующие свойства шлака проявляется в области низкой основности, не превышающей 2. В области повышенной до 3 и высокой (4-5) основности снижается отрицательное влияния B_2O_3 на рафинирующие свойства шлака, обеспечивая получение содержания в стали не более 0,003-0,004% [S] при 4% B_2O_3. Повышение основности шлака до 5 способствует снижению концентрации [S] до 0,001% при 4% B_2O_3. Отмечено положительное влияние повышения основности шлака с 2 до 5 на степень десульфурации металла для всех составов шлака.

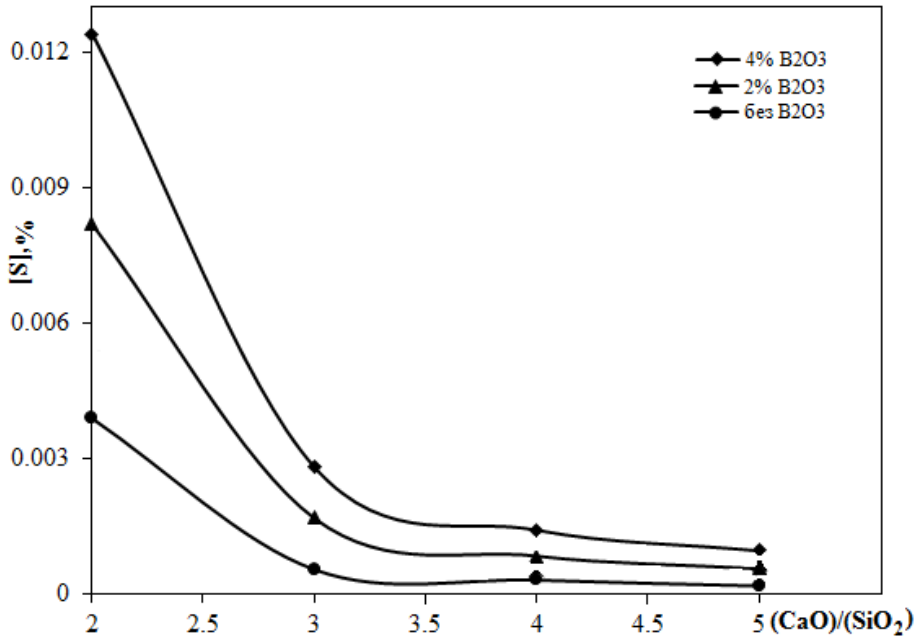


Рисунок 1 – Изменение содержания [S] в зависимости от основности шлака $(CaO)/(SiO_2)$ и количества B_2O_3 в нем при температуре 1600 ^{0}C

На опытном холоднокатаном прокате толщиной 0,25–0,50 мм стали 08КП, содержащей в среднем 0,001% В, отмечено по сравнению с металлом без бора увеличение предела текучести и временного сопротивления в среднем на 73,4 и 30,5 МПа соответственно. Относительное удлинение, характеризующее пластические свойства проката, на опытном металле достигает 33,6 против 32,7% на плавках сравнительного металла. Положительное влияние бора на прочностные свойства отмечено и на стали марок 3СП и 09Г2С. На трубной стали 17Г1С-У неметаллические включения, представленные преимущественно мелкими, не более 5 мкм, оксидными и оксисульфидными включениями, и формирование мелкодисперсной ферритно-бейнитной структуры обеспечили высокие прочностные свойства горячекатаного проката толщиной 10 мм, соответствующие классу прочности Х80 без термической обработки.

Использование боратовых руд позволило решить серьезную экологическую проблему распада металлургических шлаков. Суть этого явления сводится к тому, что в высокоосновных шлаках содержится двухкальциевый силикат (Ca_2SiO_4), который подвержен полиморфному превращению с увеличением объема на 10-12% и рассыпанию. Имея щелочной характер, он пагубно влияет на окружающую обстановку, в том числе на человека, вызывая поражения слизистой оболочки и дыхательных путей. Исследования показали возможность затормозить процесс распада шлаков заменой аниона SiO_4 двухкальциевого силиката на анион BO_4 борного ангидрида. Для этого оказалось достаточным присутствие в шлаке 0,3-0,5% B_2O_3. Технология внедрена на Серовском, Актюбинском заводе ферросплавов и Челябинском электрометаллургическом комбинате [10].

Наличие в России и Казахстане больших запасов боратовых руд и задачи по повышению качества металлов делает необходимым расширение совместных работ в изложенном направлении.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий

Источники

1 Жучков В.И., Леонтьев Л.И., Акбердин А.А., Бабенко А.А., Сычев А.В. Применение бора и его соединений в металлургии. – Новосибирск: Академиздат, 2018. – 156 с.
2 Лякишев Н.П. Борсодержащие стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1986. – 192 с.
3 Гасик М.И. Физикохимия и технология электроферросплавов. – Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии, 2005. – 448 с.
4 Жучков В.И., Сычев А.В., Бабенко А.А., Акбердин А.А., Ким А.С. Разработка новых составов и методов получения борсодержащих ферросплавов // Тр. VII Межд. науч.-практ. конф. «Научно-технический прогресс в металлургии». – Алматы: РИК по учебной и методической литературе. Темиртау, 2013. Т. 1. – С. 392-396.
5 Евразийский патент № 020687. Способ получения комплексного борсодержащего сплава на основе кремния. Жучков В.И., Селиванов Е.Н., Заякин О.В., Сычев А.В., Акбердин А.А., Ким А.С., Островский Я.И, Фадеев В.И. от 07.10.2015. Бюл. изоб. №5.
6 Бабенко А.А., Жучков В.И., Смирнов Л.А., Сычев А.В., Акбердин А.А., Ким А.С., Витущенко В.М., Добромилов А.А. Исследование и разработка комплексной технологии производства низкоуглеродистой борсодержащей стали с низким содержанием серы // Сталь. – 2015, № 11. – С. 48-50.
7 Бабенко А.А., Жучков В.И., Смирнов Л.А., Сычев А.В., Уполовникова А.Г. Использование метода симплексных решеток для построения диаграмм состав-вязкость шлаков системы CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-B_2O_3 // Бутлеровские сообщения. – 2016, Т. 48, № 11. – С. 40-44.
8 Уполовникова А.Г., Бабенко А.А. Термодинамическое моделирование процессов восстановления бора из борсодержащих шлаков // Бутлеровские сообщения. – 2016, Т. 48, № 10. – С. 114-118.
9 Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. – Pori: Outokumpu research OY, 2002.
10 Акбердин А.А., Жучков В.И., Ким А.С., Сычев А.В., Заякин О.В., Кель И.Н. Стабилизация распадающихся металлургических шлаков // Тр. III Конгресса с межд. участием и конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» «Техноген 2017». – Екатеринбург: УрО РАН, 2017. – С. 160 -163.

Г13 болатты нанобөлшектермен беріктендіру

Исағұлов А.З., Ибатов М.К., Достаева А.М.
(Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті, Қарағанды қ., Қазақстан)

Қазіргі уақытта ұнтақты материалдар іс жүзінде барлық белгілі ғылым мен техника салаларында, соның ішінде автомобиль өнеркәсібі, металл өңдеу, медицина және ядролық зерттеулерде қолданылады. Көміртектің бірқалыпты емес бөлінуі мен құрамының артуы (С > 1,32 %) болаттың қасиетін нашарлатады, бұл жентектелу кезінде карбидтің пайда болуымен түсіндіріледі. Көміртегі ұнтақтары мен легірленген болаттардың механикалық қасиеттеріне табиғи көміртегі елеулі әсер етеді. Көміртекті наноөлшемді ұнтақ түрінде енгізу болаттың қасиетің айтарлықтай 2-2,5 есе арттырады.

Кілт сөздер: ұнтақты материалдар, нанобөлшектер, беріктендіру,легірлеу.

Қазіргі уақытта ұнтақты материалдар іс жүзінде барлық белгілі ғылым мен техника салаларында, соның ішінде автомобиль өнеркәсібі, металл өңдеу, медицина және ядролық зерттеулерде қолданылады. Ұнтақ металлургияның өзгешелігі, әзірленген технологиялық сұлбалардың иілгіштігі оны өнеркәсіптің көптеген салаларының дамуын қамтамасыз ететін материалдар мен құралдардың арсеналы болып табылады. Бұл технологиялар басқа ешқандай да тәсілдерімен шешіле алмайтын міндеттерді шешуге мүмкіндік береді. Олардың бірі – бұл материалдар мен бұйымдардың ерекше құрамы, қасиеттері және құрылымын дайындау. Жоғары статикалық және динамикалық жүктемелер тозуға төзімділігі жағынан алып қарағанда тұрақтылығы жағынан көптеген белгілі материалдарға қарағанда басым түсетін Г13 жоғары маргенецті тозуға төзімді болаттың құрылымы мен қасиетінің жақсаруы және сол уақытта балқыту шарттарына, карбид түзушілер мен басқа да элементтердің легірленуіне, С, Si, S құрамының аздап өзгеруі, сезімталдылығы жоғары материал болып табылады, әдеттегі тәсілдермен – күрделі міндетті ұсынады.

Сонымен қатар, ұнтақты металлургияның айтарлықтай айырмашылығы оның экологиялық тазалығы мен еңбек өнімділігің артуы, бұл әрине дәстүрлі технологиядан тиімдірек оның елеулі қалдықтары қалады және атмосфера мен қоршаған орта, сондай-ақ су ластанады [1].

Зерттелінетін көміртекті темір материалдары сумен тозаңдату жолымен алынған темір ұнтақтары негізінде отандық өндіріс ПЖР 2.200.28 (МЕСТ 98-86) дайындалды [2].

Зерттелетін ұнтақтардың химиялық құрамы 1 кестесінде келтірілген.

1 кесте – Темір ұнтақтарының химиялық құрамы % масс

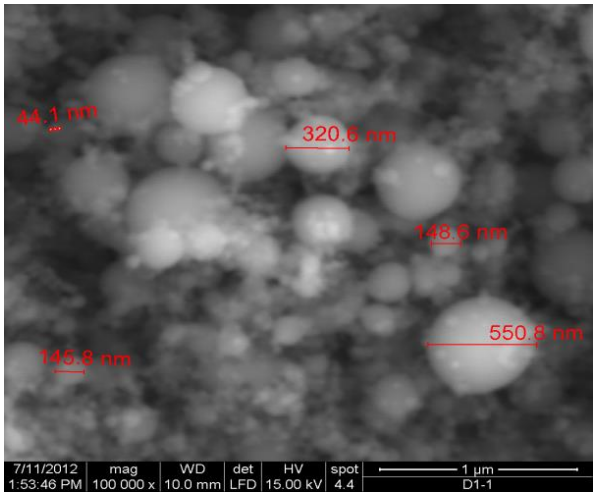
Элемент, % масс.	Ұнтақ ПЖР 2.200.28	Элемент, % масс.	Ұнтақ ПЖР 2.200.28
$Fe_{общ.}$	98,51	S	0,017
$Fe_{мет.}$	98,13	P	0,007
Нер. Ост.	0,34	Mn	0,080
O	0,280	Si	0,130
C	0,015	Ni	0,096
H	0,0009	Cu	0,093
N	0,0166	Mo	0,013
V	0,001		

Ферромарганец ФМн 88 – бұл қорытпалардың негізгі компоненттері темір марганец және темір болып табылады. Марганецті қосынды ретінде пайдалану болаттың коррозияға төзімділігін күшейтеді және онын беріктігі мен қаттылығын арттырады. Өзінің сипаттамалары бойынша ол көбіне ферросиликомарганецке ұқсас. Оны ұқсас өндірістік процестерде қолданады.

2 кесте - Ферромарганецтің құрамы

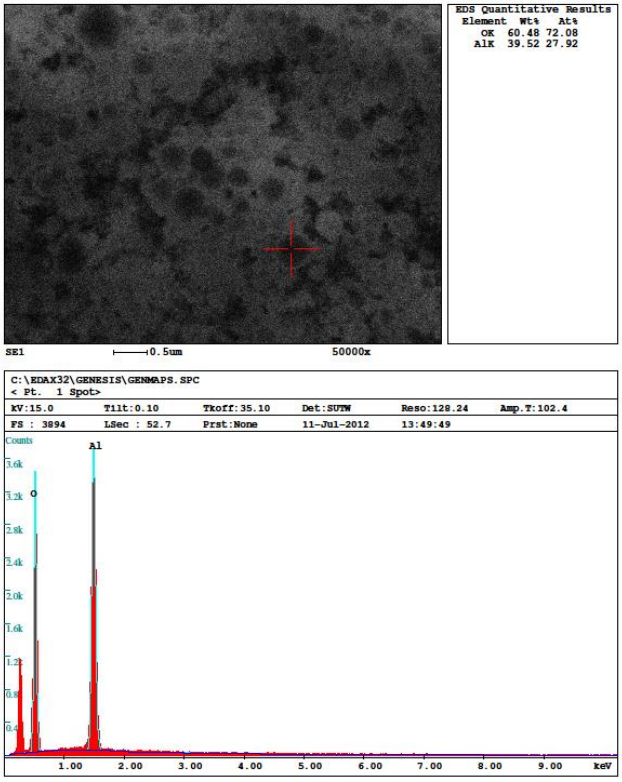
Ферромарганецтің маркасы	Mn	C	Si	P кл.А	P кл.Б	S
ФМн78	75 – 82	7,0	6,0	0,05	0,7	0,02
ФМн88	85 – 95	2,0	3,0	0,1	0,4	0,02

Бөлшектерді беріктендіру үшін плазмадан алынған наноұнтақты алюминий оксидін қолданады. Наноұнтақты алюминий оксиді мен олардың элементтік құрамы 1-2 суретте көрсетілген.



1 сурет – Нанобөлшекті алюминий оксидінің РЭМ кескіні

Араластыру «Турбула» араластырғышында жүргізілді. Араластырғышты желіге қосу кезінде және нақтылы қозғалтқыш-бәсеңдеткіш бағдарламамен жетекші біліктің шыр айналуына әкеледі, озба жалғастырғыш арқылы айналымды себетке жібереді. Бұл ретте материалмен толтырылған тостаған кеңістікте күрделі қозғалыс жасайды. Тостағанды шығару үшін немесе орнатылуына ыңғайлы болу үшін озба жалғастырғыш себетті қолмен істелетін жағдайға ауыстыруға мүмкіндік береді. Бұйымның негізгі салмақ түсетін бөлігі корпус болып табылады, бөлек қабырғамен екі бөлікке бөлінген: алдынғы бөлікте атқарушы механизм орналасқан, артқы бөлікте жетек және басқару жүйесі орналасқан. Араластырғыштың атқарушы механизмі мөлдір қалпақпен жабылған. Атқарушы механизмге жол аша отырып, қалпақ шалқаяды. Араластырғыш материалдардың қалдықтарын жинауға арналған алмалы-салмалы табандық қалпақтың астында орналасқан. Тостаған (ішінде материал төгілген) себетке орналастырылады, аралық қабаты бар қақпақпен жабылады және себетке тіркеледі. Басқару жүйесі – ол себеттердің айналу жылдамдығын, электр қозғалтқыш режимдерін басқару үшін және араластырғыштың қажетті жұмыс уақыты мен үзілістер уақытын қоюға арналған.



2 сурет – Нанобөлшекті алюминий оксидінің элементтік құрамы (РЭМ)

Қалаған қоспаны алу кезіндегі уақыт пен араластыру нәтижесіне көптеген факторлар әсер етеді: бөлшектердің пішіні мен орташа мөлшері, гранулометриялық құрамы (жалпы және жеке компоненттер бойынша), араластыратын компоненттердің саны, өлшемдердің қатынасы, компоненттің тығыздығы мен олардың айырмашылық дәрежесі, бөлшектер арасындағы үйкеліс коэффициенті, агрегацияға қабілеті мен гранқұрамның араластыру барысын өзгеру дәрежесі. Бұдан басқа араластыру нәтижесіне араластырғыш конструкциясы әсер етеді, себебі олар бөлшектердің қозғалыс жылдамдығы мен траекториясын, сонымен қоса олардың өзара іс-қимыл сипатын анықтайды. Араластыруды сипаттайтын тәсілдерінің бірі максималды бет бөлігін компоненттер арасына енгізу болып табылады.

Сонда $S_{\tau 0}$ – бастапқы бет бөлігі; S_τ – кейбір уақыт ағымдағы соңғы беті; S_M – максималды бола алатын. Әлбетте, $S_{\tau 0} < S_\tau < S_M$болады, бұған қоса $S_M \leq 10^{-4} \div 10^{-5}$ S, мұндағы S – аз мөлшерде алынған компоненттің беті.

Араластыру кинетикасының дифференциалдық теңдеуі:

$$\frac{dS_\tau}{d\tau} = -C\left(S_M - S_\tau\right) \tag{1}$$

$$S_\tau = S_M\left(1 - e^{-\tau \cdot C}\right), \tag{2}$$

мұндағы C – араластыру жылдамдығының константасы

$$C = \ln\left[\frac{1}{1-\varepsilon}\right]; \quad \varepsilon = \frac{S_{\tau+1} - S_\tau}{S_M - S_\tau}, \tag{3}$$

ε – пропорциональдық коэффициент, бірлік уақыттың бет артуына қатынасын сипаттайды.

S_M және S_τ аудандарын эксперимент түрінде анықтауға болмайды.Бет бөлігі арқылы сипатталатын араластыру компоненттері арасында түбегейлі жетіспеушілікке ие. Белгілі бір жағдайларда, атап айтқанда, араластыратын ұнтақтардың мөлшерінің үлкен айырмашылығына байланысты S_M компоненттерін біркелкі таратпай-ақ қол жеткізуге болады.

Араластырудың екінші сапа критерийін кіргізген жөн– ол қоспалар көлемі бойынша компоненттерді бірқалыпты тарату (максималды бет бөлігі идеясынан ауытқымай). Барлық қоспалар көлемін шағын көлемінің ν үлкен санына бөледі, ал бет бөлігін S_τ – нақты сан қарапайым түйіспеге s_τ бөлінеді.Әр берілген көлемнің ν тым болмаса бір бет элементіне S_τ түсу мүмкіндігі анықталады:

$$P_\tau = 1 - e^{-C_1 S_\tau} = 1 - e^{-C_1 S_M (1 - e^{-\tau \cdot C})} \quad (4)$$

мұндағы C_1 – пропорциональдық коэффициент.

Компоненттерді араластыру міндеті пайда болса, яғни қоспадағы санынан өзгеше, онда алдымен лигатура деп аталатын көмекші қоспалар дайындалады, компоненттерді 50:50 қатынасындай етіп алады. Сонан кейін бұл қоспаға қалған ұнтақты қосады. Араластырудыоңтайландыру үшін конусты қоспалауышта, планетарлы-центрден тепкіш диірменінде, ультрадыбыста жүргізілді.

Турбула араластырғышында араластыру уақытын 30-дан 90 минутке дейін өзгертілді.

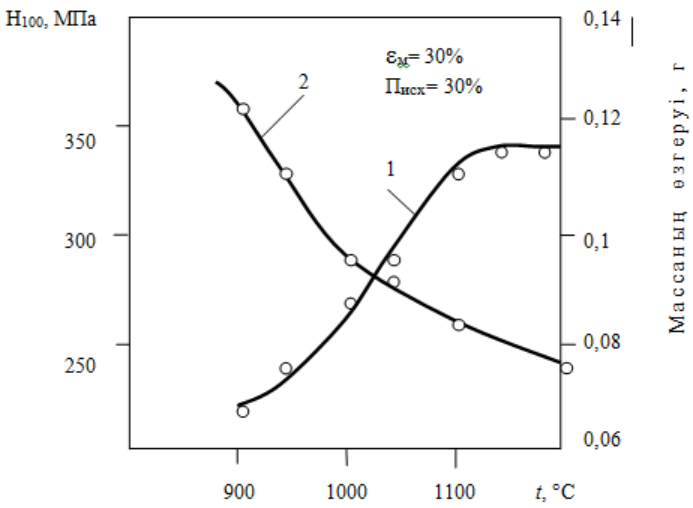
Араластыру нәтижесі 3 кестеде көрсетілген.

Көміртек құрамын бақылау мақсатында жасалған он сынамаларға химиялық талдау кезінде жүргізілді, әртектілік коэффициентін К әр сынамадағы графит мөлшерінің абсолютті ауытқуының орташа арифметикалық қосындысын есептелген мәнінің қатынасын анықтайды.

3 кесте – Араластыру нәтижесі

	ТУРБУЛА араластырғышындағы араластыру уақыты							
	60	90	60	90	60	90	60	90
ШИХТА	Fe+Mn 0,05% нано$Al_2O_3$1,15% C		Fe+Mn 0,1% нано Al_2O_{3+} 1,1% C		Fe+Mn 0,2% наноAl_2O_3+1,0% C		Fe+Mn 0,3% наноAl_2O_3+0,9% C	
Үйінділік тығыздық	2,37	2,38	2,31	2,33	2,32	2,36	2,28	2,31
Аққыштық	41,8	42,4	42,2	43,4	44,9	45,1	44,2	46,2
Шихтаның әртектілігі (К)	0,13	0,03	0,17	0,06	0,17	0,05	0,31	0,06

Деформация температурасының төмендеуі ұнтақты болаттың қасиетіне елеулі әсер етеді. Болат микроқаттылығы мен тозудың ыстықтай қалыптау температурасына тәуелділігі 3 суретте көрсетілген. Деформация дәрежесі $\varepsilon_м$ = 20 % құрады. Әр үлгінің тозуы аунақшаның 300 айн/мин айналу жиілігімен және 10 МПа үздіксіз жүктемемен 2000 айналымнан кейін массаның жоғалуымен анықталды.



3 сурет – Ыстықтай қалыптау температурасының Г13 болаттың микроқаттылыққа және тозуға әсері: 1 – микроқаттылық; 2 – тозу салмағы

Әр түрлі температурада ыстықтай деформацияланған ұнтақты аустениттің құрылымы 3.20 суретте көрсетілген, үлгілерді бірдей $\varepsilon_м$ = 20 % деформация дәрежесіне ұшырайтын. Алынған нәтижелерді келесідей түсіндіруге болады. 1100 және 1200°С кезінде деформация ұсақтауға және бастапқы аустенит түйіршіктер көлемінің бөлшектенуіне әкеліп соғады және ең қанағаттанарлық болат қасиетін жасауға мүмкіндік береді, сондай-ақ деформация барысында динамикалық қайтарудың дамуыжәне тұрақты субқұрылым құрылумен шартталған. Ыстықтай қалыптау температурасы 950°С болаттың құрылымды түзілісіне қолайсыз әсер етеді: түйіршіктер шекарасында карбидті қосындылар толық ерімейді, жанында кішкентай рекристаллизацияланған көлемдер (5 – 10 мкм) қалыптасады. Осы температурада алынған болат төмен тозуға төзімділікпен ерекшеленеді.

Қорытындылай келе, көміртектің бірқалыпты емес бөлінуі мен құрамының артуы (С > 1,32 %) болаттың қасиетін нашарлатады, бұл жентектелу кезінде карбидтің пайда болуымен түсіндіріледі. Көміртегі ұнтақтары мен легірленген болаттардың механикалық қасиеттеріне табиғи көміртегі елеулі әсер етеді. Көміртекті наноөлшемді ұнтақ түрінде енгізу болаттың қасиетің айтарлықтай 2-2,5 есе арттырады. Г13 аустенитті болаттың құрылымтүзуші қасиетіне елеулі әсер етеді: бастапқы кеуектілік, жентектелу уақыты және көміртегінің құрамы. Бастапқы кеуектілік бастапқы тығыздау кезеңдерінде шекара бойымен жеңіл сырғанауын қамтамасыз етеді. Жентектелу уақыты (120 минутқа дейін) және бастапқы кеуектіліктің (25% дейін) артуы жентектелу кезінде оксидтерді толық тотықсыздандыру есебінен ыстықтай қалыптаудан кейінгі болаттың жеткілікті жоғары механикалық қасиетін қамтамасыз етеді. Көміртектің бірқалыпты емес бөлінуі мен құрамының артуы (С > 1,32 %) болаттың қасиетін нашарлатады, бұл жентектелу кезінде карбидтің пайда болуымен түсіндіріледі. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде ыстықтай қалыптау жоғары марганецті Г13 болатты алу технологиялық режимдерін оңтайландырады. Ең көп мәні тозуға төзімді болатты ыстықтай қалыптаудан кейін келесі технологиялық параметрлермен алады: ыстықтай қалыптау температурасы 1180 – 1200°С, $\varepsilon_м$ = 25 – 30 %, $\dot{\varepsilon}$ = 10 $с^{-1}$.

Әдебиеттер

1 Шалак, А. Влияние мелкозернистости структуры порошкового железа на повышение свойств спеченных сталей, легированных марганцем // Порошковая металлургия. 1980. - № 11. - С. 100-105.

2 Айымбетова А.Б., Садыкова А.Б., Достаева А.М., Кордашева А.А. Темір ұнтақты гисм нанобөлшекпен беріктендіру кезіндегі өзгерістерді зерттеу//Труды Международной научно-практической конференции «Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения № 9), 22-23 июня 2017г. В 4-ти частях. Часть 3/Министерство образования и науки РК, КарГТУ. – Караганда: Изд-во КарГТУ, 2017. – С.168.

Получение комплексного сплава алюминий-хром-кремний (АХС) с применением высокозольных углей

Исагулов А.З.[1], Орлов А.С.[1], Ким С.В.[2], Мишо Ж.[3], Толымбеков М.Ж., Богоявленская О.А.[2]

([1]Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан, [2] Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ХМИ им. Ж. Абишева», г. Караганда, Казахстан, [3]Университет Лотарингии, г. Нанси, Франция)

В докладе приведены результаты исследований по получению комплексного сплава алюмосиликохрома (АХС) с использованием некондиционной мелочи хромовой руды и высокозольных углей.

Ключевые слова: комплексный сплав АХС (алюминий-хром-кремний); мелочь хромовой руды; окатыши хромовой руды; высокозольный уголь; карботермический процесс; одностадийная технология; бесшлаковый процесс.

В настоящее время в черной металлургии в производстве стали и специальных сплавов в качестве восстановителя и раскислителя применяют сплавы ферросилиция и чушкового алюминия. Для производства сплавов ферросилиция и алюминия требуются остродефицитные материалы: кварцит, стружка металлическая, боксит и др. При этом технологии получения этих сплавов являются энергоемкими, требуют больших затрат электроэнергии.

Известны несколько способов производства комплексного сплава АХС в Казахстане.

Первый основан на использовании в качестве шихтовых материалов высокозольных углей Карагандинского бассейна, относящихся к техногенным отходам и малопригодные в качестве топлива в народном хозяйстве, кварцита, а также добавления в шихту некондиционных отсевов от дробления высокоуглеродистого феррохрома (ВФХ). Выплавка сплава идет в бесшлаковом режиме.

Для выплавки комплексного сплава таким способом используется высокозольный уголь, не используемых в энергетических целях, и отсевы высокоуглеродистого феррохрома, непригодные для раскисления стали, содержащий алюминий, кремний, хром, углерод, железо и примесные элементы в виде фосфора и серы. Сплав отличается тем, что с целью повышения раскисляющей и модифицирующей способности, он дополнительно содержит титан, кальций, магний при следующем соотношений компонентов (в % по массе):алюминий - 12-25; кремний – 35-60; хром – 12-30; углерод – 0,3-0,9; титан – 0,2-1,3; кальций – 0,8-2,7; магний – 0,05-0,2; примесные элементы в сумме (фосфор и сера) – 0,04-0,16; железо – остальное. Качество сплава подтверждается хорошими показателями при получении средне- и низкоуглеродистых марок феррохрома, раскисления и частичного легирования стали, выплавляемый электротермическим способом из шихтовых материалов

Такой сплав дает возможность полностью отказаться от применения 45%-го ферросилиция и алюминия, что облегчает подготовку раскислителей на стадии выплавки стали.Оптимальное соотношение компонентов сплава позволяет достичь высоких технико-экономических показателей при его получении, а также улучшает качество обрабатываемой стали, а именно уменьшает количество неметаллических включений, представленных как простыми оксидами элементов, так и сульфидными фазами. Рекомендованная плотность алюмосиликохрома больше плотности шлака и меньше плотности металла, что способствует наименьшему угару компонентов при раскислении и легировании стали, т.е. реакций проходит в объеме металла и на границе металл-шлак [1].

Второй способ выплавки сплава АХС основан на использовании бедных хромовых руд и в качестве восстановителя высокозольного Экибастузского угля. Выплавка сплава идет одностадийным бесшлаковым и бесфлюсовым способом.

Комплексный сплав для легирования предлагаемой стали, содержащий хром, кремний, углерод, титан, алюминий, азот и железо, дополнительно содержит магний при следующем соотношении или компонентов, мас.%: хром - 60-75; кремний - 0,10-0,90; титан - 0,03-1,0; углерод - 0,10-9,00; азот 0,03-1,00; алюминий - 0,04-1,00; магний - 0,01-0,10; железо - остальное. Комплексный ферросплав получали в индукционной печи с емкостью тигля на 100 кг сплава путем сплавления металлических компонентов с добавкой при необходимости углерода в виде графитового порошка.

После сплавления и перемешивания расплава полученный ферросплав сливали в изложницу, где комплексный ферросплав полностью охлаждали. Затем слиток раздробили на щековой дробилке и испытали для легирования стали.

Для получения комплексного ферросплава применяли феррохром марки ФХ010, ФХП900, феррохром азотированный, ферротитан, магний металлический, стальную стружку, алюминий, ферросилиций марки ФС92 [2].

Известен способ получения алюмосиликохрома из бедных донских руд и высокозольных углей. Недостатком данного сплава является его склонность к рассыпанию после охлаждения. После первичной кристаллизации сплав АХС полностью рассыпается в порошок. Значит для дальнейшего использования в качестве восстановителя в производстве феррохрома его необходимо предварительно окусковывать, что требует дополнительных расходов и времени. Низкое содержание в нем алюминия в значительной степени снижает переход кремния в сплав на стадии его руднотермической выплавки. Также низкое содержание алюминия в нем не обеспечивает высокую степень раскисления жидкой стали и приводит к угару этих элементов [3].

Способ выплавки АХС, разработанный в Химико-металлургическом институте им. Ж. Абишева основан на использовании некондиционной мелочи хромовой руды с использованием в качестве восстановителей высокозольных борлинских углей.

С исчезновением запасов богатых руд, а также с расширением потребности в сырье и развитием техники на смену богатым рудам выступают более бедные и некондиционные, для использования которых необходимы новые способы переработки. Максимальное использование сырья и отходов производства, если это экономически оправдано, является одним из основных требований к технологии. Эта задача тесно переплетается, а во многих случаях совпадает с другой задачей – разработкой комплексных способов переработки сырья, позволяющих в общем производственном цикле использовать, по возможности, все полезные элементы сырья.

Основной задачей исследований, результаты которых представлены в данном докладе, являлось изыскание путей повышения эффективности использования некондиционных хромовых руд. В качестве восстановителя при электротермической выплавке сплава АХС вместо дорогого кокса, без которого не обходится ни один процесс карботермической плавки, был использован дешевый высокозольный борлинский уголь. Зола угля, которая в основном состоит из кремнезема и глинозема, является дополнительным источником кремния и алюминия в сплаве.

Для проведения испытаний была выполнена подготовка шихтовых материалов в соответствии с технологическими требованиями. Опытная партия шихтовых материалов была подвергнута техническим операциям по отбору проб для химического анализа, путем применения трехразового квартования и перемешивания.

Комплексный сплав алюминий-хром-кремний выплавляли в руднотермической электропечи с мощностью трансформатора 200 кВА. Разогрев электропечи производили в течение 12 часов на коксовой подушке, выполняющей роль проводника электрического тока и сохраняющей подину. По завершении периода разогрева,

электропечь полностью очистили от остатков коксовой подушки. Электрический режим периода разогрева: вторичное напряжение 24,6 В, сила тока 150-200 А с высокой стороны. Температура в реакционной зоне печи обеспечивается за счет разряда дуги графитовым электродом диаметром 150 мм.

Химический и технические составы шихтовых материалов представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – Технический и химический состав угля Борлинского месторождения фракции 10-60 мм

Показатели	Содержание в %
Технический анализ	
W_t^r	0,6
A^d	49,28
V^{daf}	17,02
$C_{тв}$	33,1
Химический состав золы	
SiO_2	58,22
Al_2O_3	29,98
CaO	5,87
MgO	3,12
$Fe_{общ}$	1,2

Таблица 2 – Химический состав окатыши хромовой руды, фракций 8-15 мм

Показатели	Содержание в %
$Fe_{общ}$	8,06
Cr_2O_3	40,07
Al_2O_3	8,06
P_2O_5	0,009
$C_{тв}$	3,38

Плавку вели непрерывным способом с загрузкой шихты небольшими порциями по мере усадки колошника и с периодическим выпуском металла через каждые 2 часа в чугунные изложницы. Открытие летки производили железным прутом. Металл каждого выпуска взвешивали, после чего отбирали пробы на химический анализ [4-5].

Продолжительность плавок составила 60 часов, не считая времени на разогрев футеровки печи. Проведенные испытания показали, что особенностью данного процесса является отсутствие активного самосхода шихты, что обуславливает образование тиглей вокруг электродов, прикрытых сверху шихтой. Диаметр тигля был равен 300-350 мм. О величине тиглей судили по ширине зоны обвалов шихты во время выпуска металла. Такая работа ванны печи имеет свои положительные и отрицательные стороны. Положительным является то, что при отсутствии интенсивного самосхода имеет место перегрев реакционной зоны, гарантирующий более полное протекание восстановительных реакций. С другой стороны, перегрев тиглей увеличивает тепловые потери и неравномерность токовой нагрузки. Сводные данные по выплавке сплава АХС представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Сводные данные по выплавке сплава АХС

№ п/п	Наименование	Ед. изм.	Показатели
1	Продолжительность плавки	сутки	
2	Количество израсходованной шихты: Хромовых окатышей Борлинского угля	кг	351,56 410,2
3	Получено сплава	кг	148,55
4	Средний состав сплава: хром алюминий кремний	%	41,54 10,09 27,56
5	Перешло из шихты в сплав: хрома алюминия кремния	%	82,1 59,8 68,4
6	Расход на 1 т сплава: руда уголь	т	1,58 2,43

Таблица 4 – Плавильная карта испытаний

Смены	**Окатыши**	**Уголь**	**кол.**	**№ и время**	**Ме,**
	кг	**кг**	**колош**	**выпуска**	**кг**
13.08.2015	14,56	15	1		
смена 1 08:00-20:00	14,55	15	1		
	14,55	15	1		
	11,1	15	1		
Итого	**54,76**	**58**	4		
13.08.2015	11,1	15	1		
смена 2 20:00-08:00	11,1	15	1	№1	2,6
	11,1	15	1		
	11,1	15	1	№2	8,4
	11,1	15	1		
	11,1	15	1	№3	9
	11,1	15	1	№4	6,2
	11,1	15	1	№5	2,5
	11,1	15	1		
	11,1	15	1	№6	7,1
Итого	**111**	**150**	10		**35,8**
14.08.2015	10	15	1	№7	13,3
смена 3 08:00-20:00	10	15	1	№8	9,6
	9,5	15	1	№9	3,7
	9,5	15	1	№10	6,1
	15	13,6	1	№11	13,3
				№12	2,9
Итого	**54**	**73,6**	5		**48,9**

14.08.2015	15	13,6	1	№13	4,55
смена 1 20:00-08:00	15	13,6	1	№14	7,3
	15	13,6	1	№15	7,6
				№16	4,4
	15	13,6	1	№17	9,6
	15	13,6	1	№18	10,1
	15	13,6	1		
Итого	**90**	**81,6**	6		**43,55**
15.08.2015	13,8	15	1	№19	6,1
смена 2 08:00-20:00				№20	1,5
	13,8	15	1		
	14,2	15	1	№21	3,5
				№22	9,2
Итого	**41,8**	**45**	3		**20,3**

За период опытных испытаний было израсходовано: хромовой окатышей – 351,56 кг; Борлинского угля – 410,2 кг. Получено 148,55 кг комплексного сплава АХС, расход электроэнергии на 1 тонну сплава составил – 2200 кВт·час. Расход электроэнергии получился значительно низким за счет активности комплекса кремния с алюминием в составе сплава. Температура плавления окатышей из мелочи хромовой руды в зависимости от содержания хрома варьируется в интервале температур 1600-1650°С.

Данная технология отличается простотой и позволяет расценивать некондиционные хромовые руды как комплексное металлургическое сырье, так как используется не только хром, но и компоненты пустой породы – кремний и алюминий.

Источники

1 Инновационный пат. РК. Сплав «Алюмосиликохром» / Байсанов С.О., Толыбеков М.ж., Байсанов А.С. и др.; опубл. 17.03.2014, Бюл. №3. – 6 с: ил.
2 Пат. РФ. Комплексный сплав для легирования стали / Смирнов Л.А., Панфилова Л.М., Филиппенков А.А. и др.: опубл. 15.11.1994.
3 Труды Химико-металлургического института АН Казах.ССР. – Караганда, 1969. – С. 88-94.
4 Orlov A.S., Isagulov A.Z., Sariev O.R., Tolymbekov M.Zh. Production of Aluminum–Chromium–Silicon Alloy from Unconditioned Materials //Steel in Translation. – 2018. – Vol. 48, № 9. – P. 558-563.
5 Исагулов А.З., Орлов А.С., Ким С.В., Мишо Ж., Толымбеков М.Ж. Исследование физико-химических и технологических свойств высокозольного угля Борлинского месторождения. //Труды университета. – 2018, № 3. – С. 55-58.

Разработка и внедрение технологии производства хромитовых агломератов

Ким А.С.[1], Есенжулов А.Б.[2], Акбердин А.А.[1], Калиакпаров А.Г.[2]
([1]Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ХМИ им. Ж. Абишева», г. Караганда, Казахстан,
[2]АО ТНК «Казхром, г. Актобе, Казахстан)

Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований по агломерации хромитовых руд Донского ГОКа. Изучением фазового состава вмещающей породы («цемента») ныне используемых руд установлено, что в ней доминирует форстерит ($2MgO \cdot SiO_2$) с температурой плавления 1900^0С, т.е. она является тугоплавкой. По этой причине окусковать мелочь этих руд обжиговым методом агломерации или окатывания с температурой в слое $1300\text{-}1500^0$С не удавалось. Теоретический анализ показал необходимость формирования в связке агломерата или окатышей легкоплавкого (1208^0С) фаялита $2FeO \cdot SiO_2$. Достигнуто это присадкой в шихту спекания мелкозернистых (менее 1 мм) «кислых» флюсов. В качестве них использованы кварцит и пыль системы газоочистки ферросплавных печей. Технология внедрена на Аксуском заводе ферросплавов.

Ключевые слова: хромитовая руда, фазовый состав, кварцит, аспирационная пыль, агломерация, прочность, удельная производительность.

В недрах Казахстана сосредоточено более 70% мировых запасов богатых (более 50% Cr_2O_3) хромитовых руд, а общие разведанные запасы этих руд в республике составляют пятую часть от мировых. Богатая кусковая руда Донского ГОКа отправляется собственным потребителям (Актюбинский и Аксуский заводы ферросплавов), а также в зарубежные страны, а мелочь, образованная в процессе добычи, транспортировки и обогащения, практически не использовалась из-за отсутствия соответствующих технологий для их окускования, хотя исследований в этом направлении было проведено много [1-3]. Причина этого в высокой температуре плавления казахстанских хромитовых руд, препятствующей жидкофазному упрочнению обжигаемого или спекаемого сырья. В последние десятилетия положение ещё более усугубилось в связи с наращиванием разработки рудных тел с высокомагнезиальной пустой породой. В поисках путей преодоления этих трудностей нами был выполнен комплекс исследований. Прежде всего, рассмотрен состав использованных ранее и в настоящее время руд месторождения «Жемчужина» и «40 лет КазССР – Молодежное» (таблица 1).

Таблица 1 – Состав шпинелидов и цемента хромитовх руд

Руды	Состав хромшпинелидов, мас.%						
	MgO	FeO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3		
«Жемчужина»	14,2	2,1	9,6	10,4	62,9		
«Молодёжное»	14,7	14,2	8,6	0,5	61,9		
Руды	Состав цементов, мас.%						
	SiO_2	MgO	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	CaO	п.п.п.
«Жемчужина»	4,8	3,2	9,4	-	72,0	-	6,0
«Молодёжное»	37,0	36,0	2,2	4,3	-	0,1	13,0

Хорошо видно, что по составу хромшпинелидов руды отличаются мало. Но их вмещающая порода разная. В рудах месторождения «Жемчужина» она железистая, а «40 лет КазССР – Молодежное» - силикатно магнезиальная. Поскольку вмещающая порода (цемент) формирует связку агломератов и окатышей, придающей им прочность,

именно она была предметом исследований. По химическому составу трудно судить о причинах тугоплавкости руд. Первоначальное представление об этом можно иметь по фазовому составу. Инструментальные методы оценки фазового состава руд длительны и затратны. Можно было воспользоваться диаграммами, но диаграммы пятикомпонентной системы, отображающей состав пустой породы хромитовых руд, не существует, да и правильно изобразить её графически в трехмерном пространстве невозможно. По этой причине с использованием собственного метода[4] разработали математическую модель диаграммы фазового состава системы CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-Cr_2O_3-FeO [5] и оценили фазовый состав вмещающей породы этих руд, принимая во внимание, что в восстановительных условиях агломерационного процесса Fe_2O_3 перейдёт в FeO. Фазовый состав вмещающей породы руд месторождения «Жемчужина» показан в таблице 2.

Таблица 2 – Фазовый состав цементирующей породы руд «Жемчужина»

Фазовый состав, %			
$2MgO{\cdot}SiO_2$ (1900^0C)	$2FeO{\cdot}SiO_2$ (1208^0C)	FeO (1375^0C)	$FeO{\cdot}Al_2O_3$ (1440°C)
11,2%	16,4%	40,3%	32,1%

Хорошо видно, что из-за большого количества железа в связке он образует легкоплавкий (1208^0C) фаялит ($2FeO{\cdot}SiO_2$) в количесстве 16,4% и выделяется в самостоятельную фазу (40,3%) в виде вьюстита (FeO) с температурой плавления 1375^0C. Количество высокотемпературного(1900^0C) форстерита ($2MgO{\cdot}SiO_2$) ограничено (11,2%). Легкоплавкость пустой породы таких руд позволяет без особых сложностей производить из них агломераты и окатыши. Примеров этого в мировой практике достаточно [6,7].

Полученный расчетным путём фазовый состав цементирующей породы руд «40 лет КазССР – Молодежное» показан в таблице 3.

Таблица 3 – Фазовый состав пустой породы руд «40 лет КазССР – Молодежное»

Фазовый состав, %			
$2MgO{\cdot}SiO_2$ (1900^0C)	$2FeO{\cdot}SiO_2$ (1208^0C)	MS (1557^0C)	$M_2A_2S_5$ (1465^0C)
60,2%	7,7%	24,1,%	8,0%

В этой связке доминирует (60,2%) форстерит ($2MgO{\cdot}SiO_2$) с температурой плавления 1900^0C, что не позволяет при средней температуре шихты в спекаемом слое 1300-1500^0C получить расплав, который мог бы при охлаждении скрепить рудные частицы в прочный спёк (агломерат). Предпринятые ранее попытки поднять температуру в шихте за счет значительного увеличения расхода коксика или спекания в высоком слое успеха не имели[8].

Поэтому здесь, как и в предыдущем примере (таблица 2), нами было обращено внимание на наличие низкотемпературного (1208^0C) фаялита ($2FeO{\cdot}SiO_2$), увеличение количества которого позволило бы образовать нужное количество легкоплавкой жидкой фазы. Данные таблицы 4 показывают возможность достижения этого при определенном сочетании в связке FeO и SiO_2.

(В таблице под номером 1 показан пересчитанный на 4 компонента состав пустой породы руды месторождения «40 лет КазССР – Молодежное).

Присадить кварцит не составляет труда, но могло не хватить содержащегося в цементе двухвалентного железа (FeO) для образования $2FeO{\cdot}SiO_2$ (F'_2S в таблице 4). Было принято решение FeO не присаживать, а рассчитывать на его переход в связку из хромшпинелида, которого в нем 14,2%. Взаимодействие его и присаженного кварцита могло дать $2FeO{\cdot}SiO_2$. Для проверки этого поставили опыты.

Таблица 4 – Влияние FeO и SiO_2 на фазовый состав связки

№ п/п	Состав, %							
	Химический				Фазовый			
	MgO	Al_2O_3	FeO	SiO_2	M_2S	F'_2S	MS	$M_2A_2S_5$
1	45,3	2,8	5,4	46,5	60,2	7,7	24,1	8,0
2	42,0	2,6	5,4	50,0	40,0	7,7	44,9	7,4
3	36,3	2,2	15	46,5	36,9	21,3	35,5	6,3
4	33,0	2,0	15	50,0	16,8	21,3	56,2	5,7
5	31,6	1,9	20	46,5	24,8	28,4	41,4	5,4
6	28,3	1,7	20	50	4,6	28,4	62,1	4,9
7	26,8	1,7	25	46,5	12,5	35,5	47,2	4,8
8	23,5	1,5	25	50	24,3	57,0	14,4	4,3

Исследования проводились на лабораторной аглоустановке с диаметром аглочаши 250 мм АО «АрселорМиттал Темиртау» с использование приведенных в таблице 5 материалов.

Таблица 5 – Химический состав шихтовых материалов

Наименование материала	Химический состав, %								
	Cr_2O_3	$Fe_{общ.}$	FeO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	S	P	ппп
Отсев хромруды	51,9	9,72		5,81	7,76	19,4	0,018	0,0016	1,67
Отсев кварцита		0,97		96,5	1,72				1,5
Пыль г/о выплавки ФХ	19,8		6,71	17,3	7,47	30,0	1,491	н.о.	0,8
Микросилика			0,74	95,5	0,53	1,04			1,5

При спекании хромовой руды без добавок флюса, получить прочный спек не удалось даже при расходе топлива 10-11 %. Механическая прочность агломерата (Х) по ГОСТ 15137-77 составила 52,3 %. Структура такого агломерата состоит из зерен хромшпинелидов, которые скреплены шлаковой связкой, образованной за счет вмещающей породы. Шлаковая фаза представлена в основном форстеритом ($2MgO{\cdot}SiO_2$) и силикатным шлаком, которые имеют высокую температуру плавления. Количество связки, которая образуется без добавок флюса, оказывается недостаточным для получения прочного спека. При добавке в шихту до 10 % кварцита фракции 0-5 мм технико-экономические показатели и качество агломерата улучшились. Однако, и в данном случае, как и при спекании базового агломерата, увеличение расхода топлива с 8 до 10 % положительных результатов не дало. Наилучшие результаты получены при использовании микросилики (уноса рудно-термических печей). Уже при добавке её в количестве 5 % и расходе топлива 6,5 % механическая прочность выросла до 62,6 %. Здесь явно просматривается влияние крупности силикатного материала. Из-за относительно высокой скорости спекания крупный кварцит, видимо, не успевает прореагировать с вмещающей породой руды. Поэтому на основании проведенных

исследований и имеющихся в литературе данных по использованию кремнистых флюсов крупность последних должна составлять не более 1 мм. Оптимальные параметры спекания получены при добавке 10 % микросилики. При увеличении расхода топлива с 4,0 до 11 % удельная производительность возрастает с 0,715 до 0,985, механическая прочность с 52,2 до 71,2 %. Улучшение физико-химических свойств связки при вводе кремнийсодержащих добавок происходит за счет снижения температуры плавления связки в результате обогащения расплава оксидом железа. Это предположение было подтверждено фазовым анализом опытных агломератов. В стеклообразной фазе при добавке 10 % микросилики содержание FeO возрастает, что согласуется с приведенными выше (таблица 4) теоретическими разработками. Полученный материал был использован при проектировании, строительстве и эксплуатации агломерационной фабрики Аксуского завода ферросплавов.

Источники

1 Колоярцев В.Л., Пупышев Н.В., Белогуров В.Я. и др. Использование мелких хромовых руд в производстве углеродистого и передельного феррохрома // Обзорная информация / ин-т «Черметинформация». сер. Ферросплавное производство. – 1979. –№1. – С. 1-2

2 Кашин В.В., Леонтьев Л.И. и др. Технологические особенности получения агломерата из хроморудной мелочи и его плавка в электропечах // Сталь. – 2004. – №4. – С.36-40.

3 Максимов Ю.С., Федоренко Н.В., Першина Р.Ф. Способ окускования мелкой хромовой руды // Производство ферросплавов: Межвуз. сб. науч. тр. Кузбасский политех. ин-т. – Новокузнецк. – 1986. – С.56-62.

4 Акбердин. А.А. Балансовый метод расчета фазового состава многокомпонентных систем // Комплексное использование минерального сырья. – 1995, № 3. - С.92-93.

5 Акбердин А.А., Конуров У., Ким А.С., Сарекенов К.З. Диаграмма системы CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-Cr_2O_3-FeO и её математическая модель для расчета фазового состава шлаков производства хромистых сплавов // Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана: Сборник трудов ХМИ. - Алматы: Искандер, 2002. - Т.30, кн.2. - С.122-131.

6 Чумарова И.В. Совершенствование процессов подготовки сырья для ферросплавного производства за рубежом // Экспресс-информация / ин-т «Черметинформация». сер. Ферросплавное производство.–1984.–№ 2. – С.1-27.

7 Х. Крогерус, П. Ойкаринен. Технология производства феррохрома фирмы outokumpu: экономическая эффективность и высокая производительность // Черные металлы. – 2003. – №12. – С.23-31.

8 Benerjee G. N., Ray S. C. Das Gupta. Sintering studies on chromite fine and concentrates. // Trans. Indian Inst. Met. 1987. V. 40. № 3. P. 269-273.

Дифференциально-термический анализ шихтовых материалов для выплавки комплексных ферросплавов

Нурумгалиев А.Х.[1], Байсанов А.С.[2], Қуатбай Е.Қ.[1], Жүнісқалиев Т.Т.[1]
([1]Карагандинский государственный индустриальный университет, г. Темиртау, Казахстан, [2]Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ХМИ им. Ж. Абишева», г. Караганда, Казахстан)

Дифференциально-термическим анализом исследованы фазовые превращения и химические реакции, протекающие при нагревании исследуемых материалов в окислительной атмосфере, так и в инертной атмосфере.

Ключевые слова: комплексные сплавы, дифференциально-термический анализ, высокозольные углистые породы.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) является самым распространённым и основным методом термического анализа, основанный на автоматической регистрации температуры и разности температур между исследуемым веществом и эталоном. Эталоном называется вещество, не имеющее фазовых превращений в изучаемом интервале температур, и обладающее теплопроводностью, близкой к теплопроводности исследуемого вещества. В качестве эталонного вещества применяют Al_2O_3, который до температуры 2030ºС не подвергается фазовым превращениям.

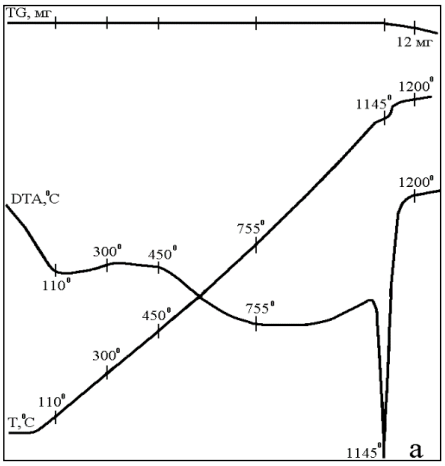
ДТА позволяет определять: а) наличие или отсутствие фазовых превращений в процессе нагревания исследуемого вещества; б) температуру начала и конца фазового превращения; в) скорость физико-химического процесса и характер его прохождения во времени; г) равномерность и неравномерность фазового превращения; д) количество вещества, участвующего в процессе превращения.

ДТА исследования шихтовых материалов проводились на дериватографе системы F.Paulik, J.Paulik, L.Erdei Derivatograph Q-1000 в интервале температур 19-1230ºС со скоростью нагрева 15ºС/мин в окислительной и инертной атмосферах. Запись температурной и дифференциальной кривой велась с применением платина-платинородиевой термопары. Чувствительность ДТА дериватографа составляла 500mV. По мере повышения температуры в печи дериватографа, пишущее устройство регистрирует на термограмме все происходящие в пробе физико-химические изменения в виде кривых линий Т, ТГ и ДТА. Образцы материалов помещали в корундовый тигель диаметром 10 мм и высотой 12 мм в порошкообразном виде. Длительность каждого эксперимента равна 85 минут.

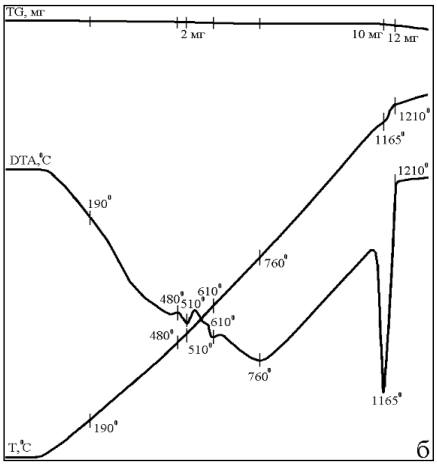
На рисунке 1а приведена термограмма баритовой руды месторождения «Жуманай». Исходные параметры процесса: начальная масса образца g=2060 мг, TG=1000 мг, ДТА=500 mV, $t_н$=23ºС, $T_к$=1200ºС, υ=15ºС/мин, с=2,5 мм/мин. Из приведённой зависимости видно, что остановка в интервале температур 110-300ºС соответствует удалению гигроскопической влаги, а в интервале 300-450ºС удалению гидратированной влаги и дегидратации гётита $HFeO_2$ с переходом в α-Fe_2O_3. Изменение массы не происходило. В интервале температур 450-755ºС проявляется эндотермический эффект, вызванный протеканием следующих процессов: полиморфное превращение $\alpha \leftrightarrow \beta$ кварца SiO_2 при 575ºС, при 680ºС – переход α-Fe_2O_3 в γ-Fe_2O_3. При температуре 760ºС возможно происходят распад доломита и его диссоциация. Потеря навески руды на данном интервале практически не происходило, что, по-видимому связанно с низким содержанием в ней SiO_2 и Fe_2O_3. При температуре 1145ºС хорошо выражен эндотермический эффект, характерным для протекание обратимого полиморфного превращения барита, без значительного изменения массы.

Общая потеря массы руды при термическом анализе до температуры 1200ºС составила 12 мг или 0,58%.

На рисунке 1б приведена термограмма баритовой руды месторождения «Жуманай» в атмосфере аргона. Исходные параметры процесса: начальная масса образца g=1880 мг, TG=1000 мг, ДТА=500 mV, $t_н$=22 ºС, $T_к$=1210 0С, υ=15ºС/мин, с=2,5 мм/мин. Из приведённой зависимости видно, что эндоэффект при температуре 190ºС соответствует удалению гигроскопической влаги, а в интервале температур 190-480ºС происходит удаление гидратированной влаги и дегидратация гётита $HFeO_2$ с переходом в α-Fe_2O_3. Изменение общей массы навески незначительно и составило 2 мг. В интервале 510-760ºС отмечено три эндотермических эффекта: полиморфное превращение α↔β кварца SiO_2 при 575ºС, при 680ºС – переход α-Fe_2O_3 в γ-Fe_2O_3, а при температуре 760ºС возможны распад доломита и его диссоциация. Потеря навески руды на данном интервале не происходило, что, по-видимому связанно с низким содержанием в ней Fe_2O_3, CaO и MgO. При температуре 1165ºС хорошо выражен эндотермический эффект, выявлено протекание обратимого полиморфного превращения барита. Общая потеря массы навески до температуры 1165°С составила 10 мг или 0,53%. Общая потеря массы руды при термическом анализе до температуры 1210ºС составила 12 мг или 0,64% [1].



а – в окислительной атмосфере



б – в инертной атмосфере

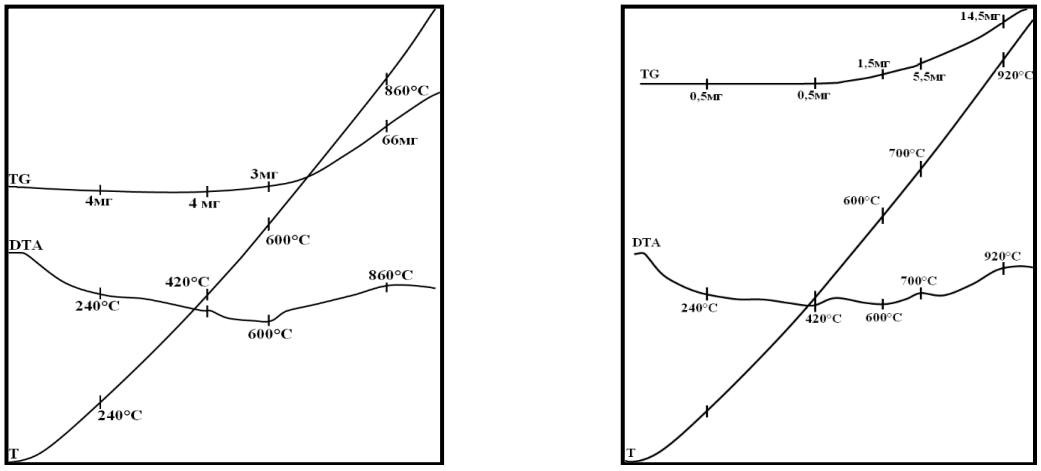
Рисунок 1 – Дериватограмма баритовой руды месторождения «Жуманай»

На рисунке 2 приведены дериватограммы шлаков ферромарганца №1 и №2 в окислительной атмосфере.

Исходные параметры процесса: начальная масса образца g=1080 мг, TG=1000 мг, $t_н$=22 ºС, $T_к$=1000ºС, υ=15 ºС/мин. Как видно из рисунка 2, отличительной особенностью термических свойств отвальных марганцевых шлаков от природных минералов [2, 3] является увеличение веса пробы при нагревании, что говорит об активном окислении в первую очередь низших оксидов марганца. Ярко выраженные термические эффекты отсутствуют.

ДТА углеродистых восстановителей. Был проведен ДТА усредненных проб высокозольных углей разрезов «Борлы» и «Сарыадыр» на дериватографе Q = 1500 D до температуры 1500ºС. Скорость нагрева образцов составляла – 10 ºС/мин, скорость протяжки ленты – 2,5 мм/мин. Ниже на рисунке 3 представлены дериватограммы борлинского и сарыадырского высокозольного угля.

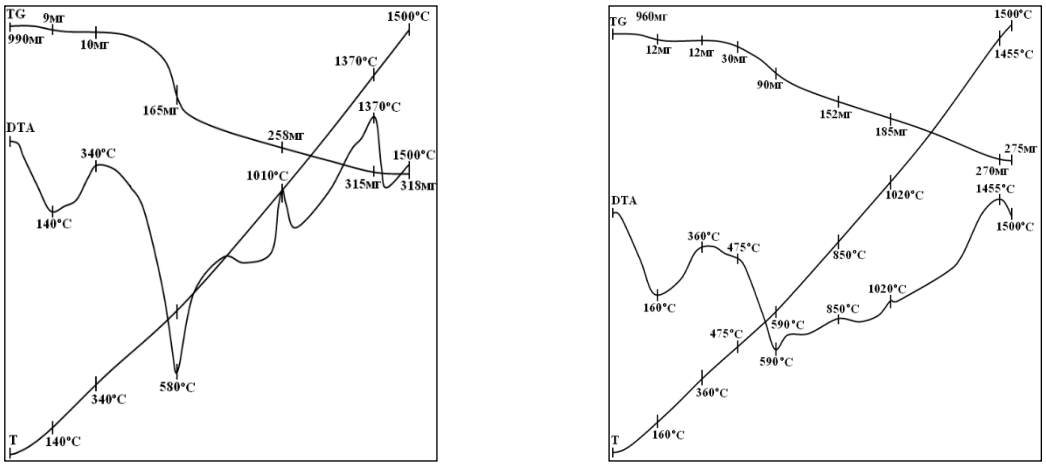
Для анализа были отобраны усредненные пробы углистых пород зольностью 65,54% и 66,3%, борлинских и сарыадырских углистых пород соответственно.



№1 №2

Рисунок 2 – Дериватограммы шлаков ферромарганца №1 и №2

Как видно из представленных дериватограмм на рисунке 3 при 100-200ºС происходит эндотермический эффект, связанный с удалением свободной влаги и диссоциации гидроксидов железа ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$), характерный для всех проб углистых пород. Начиная с 240ºС до 500ºС происходит окисление углистого вещества, отмеченное экзотермическим эффектом. Параллельно происходят процессы удаления летучих компонентов. Эндотермический эффект при 580-590ºС свидетельствует о разложении в исследуемых образцах карбонатов, в частности сидерита и минералов каолинитовой группы. Это сильно выражено для борлинской углистой породы. На термограмме экзотермический эффект при 715-810, 850 и 1020ºС у сарыадырской и явно выраженный при 1010ºС у борлинской углистых пород характеризует окисление угольной массы, образование аморфной смеси Al_2O_3 и SiO_2, муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и γ-Al_2O_3. При температурах от 800ºС и до 1000ºС происходит завершение перестройки угольного вещества в сторону упорядочения структуры. Выявленный эффект при 1370°С для борлинской углистой породы объясняется кристаллизацией α-кристобалита. Экзотермический эффект при 1455°С выявленный для сарыадырской углистой породы и при 1500°С для борлинской углистой породы отвечает началу образования карбида кремния [4].



Борлинский Сарыадырский

Рисунок 3 – Дериватограмма высокозольных углей

Карботермическое восстановление соединений кремния и алюминия при использовании высокозольного углистого сырья сопровождается интенсивным образованием газообразных субоксидов кремния и алюминия. Поэтому при выплавке ферросиликоалюминия с барием и кальцием одним из важных характеристик является физическое состояние шихты в верхних слоях колошника печи:

- это удовлетворительная газопроницаемость шихты для отвода газообразных продуктов реакций восстановления, что характеризуется отсутствием спекания кусков углистой породы;
- сравнительно высокие значения удельного электросопротивления шихты, являющиеся необходимым условием для глубокой посадки электродов в шихте;
- относительно высокая температура плавления золы углистых пород.

Данные технического анализа показывают, что элементный состав органической массы углистых пород практически соответствует анализу совместно залегающих углей. Отличие углистых пород от «материнских» углей заключается только в их повышенной зольности и несколько пониженных значений содержания летучих компонентов.

На основании проведенного микрокомпонентного анализа были проведены исследования по изучению спекаемости углистых пород в зависимости от скорости нагрева при температурах 600-800°С, соответствующих температуре шихты на колошнике электропечи. Для углей данное свойство к спеканию характеризуется значением показателя пластичности размягченной угольной массы (Y). Для оценки спекаемости обычно применяют стандартный метод «Сапожникова-Базилевич», основанный на измерении толщины пластического слоя, причем считается, что увеличение пластического слоя показывает на повышенную спекаемость угольной массы. Экспериментально показано, что толщина пластического слоя и, соответственно, спекающая способность углей проходит через максимум с ростом степени углефикации. Показатели спекаемости и коксуемости зависят от петрографического состава и метаморфизма углей.

Не все микрокомпоненты могут спекаться даже в случае углей, обладающих наиболее благоприятной для спекаемости степенью углефикации. Если метаморфизм угля допускает наличие у него спекаемости, то переходят в жидкоподвижное состояние витринит и лейптинит, причем вязкость пластической массы последнего ниже, и, соответственно, ее текучесть выше, чем у витринита. Инертинит (фюзинит) совсем не плавится. Микрокомпоненты промежуточной группы семивитринита размягчаются при нагревании, но пластического слоя не образуют. Не участвующие в спекании микрокомпоненты называют отощающими и относят к ним группу инертинита и условно 2/3 массы группы семивитринита.

Однако метод измерения пластического слоя для углистых пород не применим вследствие их высокой зольности и практически отсутствия достаточного слоя пластической массы для проведения испытаний. Поэтому изучение спекаемости проводились методом нагрева образцов в лабораторной электропечи.

Исследования, проведенные в лабораторной высокотемпературной печи методом нагрева кусочков углистых пород с моделированием давления столба шихты равной 100 г/см^2 в слабо восстановительной атмосфере, показали, что спекаемость углистых пород по разрезам «Сарыадыр» и «Борлы» практически нулевая.

Нагрев производился с шагом 10-13ºС и 22-23ºС в минуту до температуры 900ºС и выдержкой при этой температуре 30 минут. Отмечается влияние скорости нагрева на значения спекаемости исходных проб. Так при скорости нагрева 22-23°С в минуту и более, и дальнейшей выдержке при 900ºС в течение 30 минут пробы образуют слабоспекшийся конгломерат. Это частично свойственно борлинским углистым

породам зольностью 54-56% и объясняется тем, что интенсивный нагрев кусков углистой породы первоначально характеризуется плавлением или пластификацией компонентов угольного вещества. После удаления летучих компонентов угольное вещество затвердевает с образованием сросшихся конгломератов. При скорости нагрева 10-13°С в минуту способность к спеканию практически отсутствует. Несмотря на то, что борлинские углистые породы являются сопутствующими углям марки «К» - коксующиеся, на самом деле имеют слабую способность к спеканию. Это частично является следствием повышенного содержания минеральных примесей, что снижает количество угольной массы и соответственно плавких компонентов. Пробы сарыадырской углистой породы также не спекались при низкой скорости нагрева. Увеличение зольности углистых пород выше 60% приводит к полному отсутствию спекания для борлинских и сарыадырских углистых пород до температур 1200-1300°С.

Анализ образцов после прокаливания показал невысокую спекаемость кусочков низкозольных и отсутствие спекания для высокозольных борлинских углистых пород, что является положительным фактором для электротермии в рудно-термической печи и показывает возможность проведения процесса выплавки без осложнений, связанных со спеканием верхних зон колошника печи. Воздействие резких колебаний температуры на свойства кусков угля проверялось опусканием графитового тигля с углем в разогретую до 1400ºС трубчатую печь. При этом пробы становится слегка пористыми, появляются небольшие трещины. Поверхность кусков озоляется, приобретая характерный зеленовато-серый цвет.

Таким образом, методам ДТА выявлены и исследованы фазовые превращения и химические реакции, протекающие при нагревании баритовой руды месторождения «Жуманай», шлаков ферромарганца и высокозольных углей месторождения «Сарыадыр» и «Борлы», в окислительной атмосфере, так и в инертной атмосфере. Все выявленные эндотермические и экзотермические эффекты согласуются с литературными источниками

Источники

1 Нурумгалиев А.Х. «Термодинамическое моделирование и анализ в частных системах: Mn-O-C, Si-O-C, Al-O-C, Ba-O-C.» [текст]: Республиканский издательский кабинет по учебной и методической литературе – Алматы: 2008 г. 169 с. с ил. (ISBN 9965 - 713 -97-9)

2 Сванидзе Л.К. Термические исследования марганцевых окислов, руд и концентратов [текст] / Т.Н. Загю, М.А. Кекелидзе // Атлас термограмм. – Тбилиси, 1974. – 32 с.

3 Сванидзе Л.К., Термические исследования марганцевых окислов, руд и концентратов [текст] / Т.Н. Загю, М.А. Кекелидзе // Описание термограмм. – Тбилиси, 1974. – 59 с.

4 Геология СССР. Центральный Казахстан [текст]: Под редакцией Е.А. Козловского // – Москва, «Недра», 1989. – Кн.1, Том 20. - 541 с.

Опыт разработки и проведения промышленных испытаний огнеупорных материалов из казахстанского сырья

Сатбаев Б.Н.[1], Кокетаев А.И.[2], Аймбетова Э.А.[2], Шалабаев Н.Т.[1], Сатбаев А.Б.[1]
([1]Астанинский филиал РГП «НЦ КПМС РК», г. Астана, Казахстан,
[2]РГП «НЦ КПМС РК», г. Алматы, Казахстан)

Приводятся сведения о разработанных рецептурах огнеупорных материалов для различных узлов тепловых металлургических агрегатов и результаты опытно-промышленной их проверки.

Ключевые слова: Огнеупорные материалы, теплоизоляционные и экзотермические смеси, металлургические агрегаты, вещественный состав.

В Астанинском филиале РГП «НЦ КПМС РК» в последние годы проводятся работы по созданию огнеупорных материалов для различных узлов металлургических агрегатов как для цветной, так и для черной металлургии. Новизна этих разработок подтверждается рядом патентов /1-4/. При этом разработанные рецептуры новых огнеупорных материалов проверяются в промышленных условиях /5-10/. Ниже приводятся некоторые результаты проведенных опытно-промышленных проверок на предприятиях Казахстана.

В соответствии с запросом АО «АрселорМиттал Темиртау», где существует проблема зарастания чугуновозных ковшей с образованием в районе горловин «крыш», которые осложняют слив чугуна в миксерном отделении конвертерного цеха как в миксер, так и в чугунозаливочный ковш. Проблема обостряется в зимний период, а также в случаях нестабильного забора чугуна конвертерным цехом. За счет зарастания, емкость ковша уменьшается. Приходится обрывать «крыши», прожигать отверстия для налива и слива чугуна.

В связи с этим были проведены опытно-промышленные испытания теплоизоляционных и экзотермических смесей для утепления зеркала чугуна и чугуновозных ковшей АО «АрселорМиттал Темиртау».

В результате проведенных исследований были разработаны рецептуры экзотермической смеси и обмазочного материала для чугуновозных ковшей. Вещественный состав экзотермических смесей состоял из алюмомагнезиальных шпинелей, полученных по технологии СВС. Обмазочный материал содержит следующие компоненты, масс. %: Al_2O_3 не менее 70%, SiO_2 – 20%, CaO – 5%.

При проведении испытаний сравнение проводилось для ковша, в котором использовалась разработанная экзотермическая смесь, и аналогичного ковша, эксплуатация которого проходила в тот же период. При применении предложенных смесей предполагалось увеличение количества розливов и производительности.

В литейном дворе доменного цеха после каждого розлива на зеркало чугуна в чугуновозном ковше добавлялась подготовленная экзотермическая смесь. При розливе образование шлака на поверхности ковша не наблюдалось.

Показатели работы ковшей на испытаниях испытаний за рассматриваемый период на АО «АрселорМиттал Темиртау» представлены в таблице 1.

Предварительный анализ показал, что нарастание массы испытуемого ковша происходит только у шлакового пояса, по стенкам чугуновозного ковша нарастания нет. Нарастание массы рабочего ковша происходило как на шлаковом поясе так и на стенках.

В рассматриваемый период в испытуемом ковше перевезено чугуна больше на 6644 т. За данный период испытуемый ковш был в обороте больше чем рабочий ковш на 53 оборота.

Таблица 1 – Показатели эксплуатации сравниваемых ковшей

Показатель сравнения	Испытуемый ковш	Рабочий ковш
Количество перевезенного чугуна за период испытаний, т	24573	17929
Количество перевезенного чугуна в среднем за один оборот, т	91,69	83,39
Количество розливов за 59 сут	268	215
Количество розливов за 1 сутки	4,5	3,6

Таким образом, применение теплоизоляционных и экзотермических смесей для утепления зеркала чугуна и чугуновозных ковшей АО «АрселорМиттал Темиртау» увеличивает стойкость футеровки чугуновозных ковшей и уменьшает образование нароста массы тары, количество оборотов ковшей возрастает на 20 %, облегчается обработка ковшей в миксерном отделении.

Кроме того, в условиях АО «АрселорМиттал Темиртау» в доменном цехе на печах № 2, 3 и 4 проведены опытно-промышленные испытания использования самоспекающихся алюмосиликатных огнеупорных материалов для торкретирования, футеровки желобов и набивной массы для ремонта желобов доменного производства.

На участке разливочных машин, масса применялась в набивке рабочего слоя сливных носков при разливке чугуна в изложницы. При набивке носков масса хорошо прилипала к поверхности металлического желоба, пластичность массы позволяла сформировать необходимую конфигурацию носка в соответствии с действующей технологией. Сушка и разогрев носков производилась сразу после набивке носков, а также через 10 – 20 часов. Сушка и разогрев носков производилась по свободному графику (малый, средний и большой факел) от 20 до 60 минут. После разогрева носков, рабочий слой плотно примыкал к поверхности металлического желоба, расслоений между порциями массы не отмечалось. Стойкость носков составила от одних до шести суток в зависимости от физико-химических свойств чугуна.

В доменном цехе пластичная ремонтная масса применялась в футеровке чугуновозных ковшей для забивки зазора между рабочей футеровкой и обечайкой, а также при футеровке рабочего слоя сливного носка – масса 50 мм слоем наносилась на арматурную футеровку, заполняя все пустоты, после чего на полученный слой выполнялась футеровка рабочего слоя носка. Все операции выполнялись в соответствии с действующими цеховыми инструкциями. Замечания по нанесению и пластичности массы у технического персонала отсутствуют, масса полностью отвечает всем требованиям по проведению футеровке чугуновозных ковшей. Сушка и разогрев ковшей производилась в соответствии с действующим графиком. За время испытания массы произведена футеровка шести чугуновозных ковшей.

Проведены опытно-промышленной испытания огнеупорных материалов набивной массы на доменной печи ДП-3 АО «АрселорМиттал Темиртау». Основными свойствами набивных огнеупорных масс являются: постоянство объема при высоких температурах, коррозионная химическая стойкость и износоустойчивость. По сравнению с пластичными массами в набивных содержится мало связующих глин, вяжущих веществ и влаги. Набивные массы применяют там, где тяжелы условия службы футеровки. Набивка повышает производительность и срок службы рабочей

футеровки.

По сравнению с пластичными массами в набивных содержится мало связующих глин, вяжущих веществ и влаги. Набивные массы применяют там, где тяжелы условия службы футеровки. Набивка повышает производительность и срок службы рабочей футеровки.

Проведенные опытно-промышленные испытания на АО «АрселорМиттал Темиртау» показали, что огнеупорные материалы, полученные по СВС технологии по качеству не уступают, а в некоторых случаях и превосходят огнеупорные материалы, производимые фирмами DiDier (Австрия) и Betkerov (Финляндия), обеспечивающие в настоящее время огнеупорами Казахстанские металлургические заводы.

По результатам исследований и опытно-промышленных испытаний разработан технологический регламент производства высокоглиноземистой бетонной смеси для футеровки крышек желобов и других тепловых агрегатов.

При проведении других комплексных исследований были разработаны рецептуры периклазошпинелидных и высокоглиноземистых огнеупорных материалов с высокими эксплуатационными свойствами, которые включают огнеупорную глину, алюминий марок ПА и АПВ-1, жидкое стекло, магнезит или магнезитовый порошок П-91, лигносульфонат, жидкое стекло. Проведены испытания разработанных составов, которые подтвердили производственную эффективность разработанных рецептур.

Так, например, разработан самоспекающийся состав для кладки огнеупорных изделий, содержащий алюминий ПА-4, глину огнеупорную, жидкое стекло, магнезит, лигносульфонат при следующем соотношении компонентов, мас.% :

алюминий ПА	1-3
глина огнеупорная	30
жидкое стекло	5
лигносульфонат	1-3
магнезит	остальное

Кроме того разработан состав огнеупорного бетона, который содержит алюминий АПВ -1, магнезит в виде магнезитового порошка П-91, сульфат магния, углеродный компонент в виде хромомагнезитового порошка, при следующем соотношении мас.% :

хромомагнезитовый порошок	30
алюминий АПВ-1	3
сульфат магния	15
магнезитовый порошок П-91	40-45
сажа	остальное

Разработанные выше составы огнеупорных изделий прошли проверку в производственных условиях, по своим производственным характеристикам отвечают условиям их эксплуатации.

Испытания проводились на Актюбинском заводе ферросплавов проводились на печи №41 на шлаковой и металлической летке №1. Для сравнения в это же время на шлаковой и металлической летке №2 применялась «традиционная» леточная масса Lungmuss.

Цель испытаний - оценить характеристики разработанных высокотемпературных материалов.

Полученные сравнительные данные показали, что разработанная высокотемпературная масса может применяться в качестве альтернативной замены леточной массы Lungmuss.

Таким образом, проведенные промышленные испытания разработанных

высокотемпературных материалов показали их хорошие эксплуатационные свойства: высокотемпературной массы для закрытия шлаковой и металлической леток, пластичной ремонтной массы в футеровке сливных носков разливочных машин доменного производства, в футеровке чугуновозных ковшей.

По результатам испытаний разработанные составы высокотемпературных материалов рекомендованы к применению на металлургических предприятиях Казахстана.

Источники

1 Патент РК № 32710 Огнеупорная бетонная смесь для футеровки высокотемпературных нагревательных печей / Басин В. Б., Витущенко М. Ф., Рау А.П., Сатбаев Б.Н., Яблонский В.И.; опубл.19.03.2018, Бюл.№11.-с.352.

2 Патент РК № 32791 Самоспекающаяся химически стойкая, огнеупорная масса для футеровки высокотемпературных нагревательных печей/ Абыкаев Н.А., Жарменов А.А., Сатбаев Б.Н., Басин В. Б., Витущенко М.Ф., Яблонский В.И., Аимбетова Э.О. Опубл. 25.05.2018, Бюл. №18.

3 Патент РК № 32336 Самоспекающаяся химически стойкая, огнеупорная торкрет-масса./ Жарменов А.А., Сатбаев Б.Н. , Терликбаева А.Ж., Кокетаев А.И., Аймбетова Э.А., Шалабаев Н.Т., Сатбаев С.Б.; опубл.31.08.2017, Бюл.№16.-с.107.

4 Патент РК № 33408 Химически стойкая футеровочная масса / Жарменов А.А., Терликбаева А.Ж., Сатбаев Б.Н. , Аймбетова Э.А., Шалабаев Н.Т., Сатбаев С.Б.; опубл. 25.01.2019, БИ № 4.

5 Сатбаев Б.Н., Жарменов А.А., Кокетаев А.И., Шалабаев Н.Т. Технологические характеристики новых синтезированных огнеупоров // Новые огнеупоры -№5, 2013 –с.42-47.

6 Satbaev, B. N.; Zharmenov, A. A.; Koketaev, A. I. Production Properties of New Synthesized Refractories // REFRACTORIES AND INDUSTRIAL CERAMICS Volume: 54 Issue: 3 Pages: 210-214 Published: SEP 2013

7 Сатбаев Б.Н., Жарменов А.А., Кокетаев А.И., Шалабаев Н.Т. Перспективы использования метода СВС в производстве огнеупоров для утепления чугуновозных ковшей и зеркала чугуна // Новые огнеупоры -№4, 2014 –с.3-5.

8 Сатбаев Б.Н., Жарменов А.А., Кокетаев А.И., Шалабаев Н.Т., К. К. Баитов Испытания огнеупоров нового поколения в чугуновозных ковшах АО «АрселорМиттал Темиртау» // Новые огнеупоры -№3, 2015 –с.71-74.

9 Satbaev B. N., Koketaev A. I., Aimbetova É. O., Shalabaev N. T., Satbaev S. B. Physicochemical Study of Alumochromium-Containing Refractories Developed by Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Refractories and Industrial Ceramics September 2016, Volume 57, Issue 3, pp 317–320.

10 Сатбаев Б.Н.. Кокетаев А.И., Аймбетова Э.А., Шалабаев Н.Т., Сатбаев А.Б., Садетова Ж.У. Новые виды высокотемпературных алюмосиликатных материалов для предприятий черной металлургии // Промышленность Казахстана. - 2018 - №3. - с. 28-30.

Исследование рассыпания сплава ферросиликоалюминий

Чекимбаев А.Ф.[1], Макаев Т.С.[2], Бабенко А.А.[3]
([1]Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ХМИ им. Ж. Абишева», г. Караганда, Казахстан, [2]КарГТУ, г. Караганда, Казахстан, [3]ИМЕТ Уро РАН, г. Екатеринбург, Россия)

В работе рассчитаны значения энтальпий для ряда тройных соединений и проведена триангуляция системы Fe-Al-Si. Определены основные области кристаллизации соединений применительно к промышленным составам ферросиликоалюминия.

Ключевые слова: ферросиликоалюминий, система Fe-Al-Si.

При хранении сплава ферросиликоалюминий (ФСА) более 10 суток наблюдается растрескивание кусков сплава, и даже полное рассыпание до мелкокристаллического порошкообразного состояния. Особенно это характерно для сплава марок ФС45А15 и ФС45А20 с содержанием 42-48% кремния и 12,5-17,5% алюминия. Отмечается, что для высоких марок ФСА с содержанием более 50% кремния и более 15% алюминия разрушение кусков сплава при длительном хранении не наблюдалось.

Из литературных данных известно, что основными факторами разрушения ферросилиция являются наличие в его составе повышенного содержания примесей – фосфора, кальция и алюминия, а также наличие метастабильной ζ–фазы лебоита.

По данным [1] инициаторами рассыпания кусков сплава ферросилиций могут быть реагирующие с влагой воздуха избыточные фазы выделения, состоящие из примесей фосфора, кальция и алюминия. При низких содержаниях примесей кальция, алюминия и фосфора происходящее разрушение кусков ферросилиция объясняют полиморфными превращениями метастабильной ζ–фазы - лебоита. Кристаллизация лебоита начинается при температуре 1220°С и далее при 937-940°С $FeSi_{2,3}$ (*B*) эвтектоидно распадается на Si и низкотемпературную модификацию $FeSi_{2,3}$ (*H*). При этом за счет увеличения объема новых фаз на 17% и внутренних напряжений происходит растрескивание слитков ферросилиция [2].

Для снижения влияния лебоита по ГОСТ 1415-93 обычно выплавляют ферросилиций марок ФС45, ФС65, ФС75 с исключением содержания кремния в сплаве 52-62%.

Так как рассыпание ФСА характерно для сплава с содержанием менее 50% Si при регламентированных значениях содержаниях фосфора, углерода и кальция, то можно предположить, что разрушение кусков сплава происходит по причине возможной перекристаллизацией лебоитной фазы, которая также может содержаться в некоторых составах ФСА.

Для определения образования возможных соединений при кристаллизации ФСА различного состава была проведена триангуляция системы Fe-Al-Si с привлечением известных термодинамических данных.

Для бинарных систем Fe-Si и Fe-Al известны устойчивые соединения. Тройные соединения различного состава системы Fe-Al-Si в основном упоминаются в работах при исследовании алюминиевых сплавов, но для них отсутствуют значения термодинамических констант. С другой стороны исследование системы Fe-Al-Si без привлечения данных по тройным соединениям будет являться не корректным. Так в исследовании [3] приводятся более 20 составов тройных соединений для системы Fe-Al-Si. Из указанного многообразия тройных составов нами были отобраны 8 соединений, кристаллизующихся в интересующей нас области составов сплава ФСА.

Значения энтальпий тройных соединений и соединения Fe_2Al_7 была рассчитана методом аддитивности значений термодинамических констант следующим способом: $\Delta H(2\cdot Fe_2Al_5) - \Delta H(FeAl_2) - \Delta H(FeAl) = \Delta H(Fe_2Al_7)$.

Известные значения энтальпий бинарных соединений по [4], [5] и рассчитанные методом аддитивности значения энтальпий тройных соединений по [3] представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Значения энтальпии бинарных соединений Fe-Al-Si

Соединение	$-\Delta H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	Соединение	$-\Delta H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	Соединение	$-\Delta H^{\circ}_{298}$, кДж/моль
Fe_3Si	93,80	Fe_3Si_7	208,36	$FeAl_2$	81,59
Fe_5Si_3	234,30	$FeSi_3$	154,454	Fe_2Al_5	193,3
FeSi	76,576	Fe_3Al	61,92	$FeAl_3$	112,13
$FeSi_2$	76,149	FeAl	51,05	Fe_2Al_7	253,96

Таблица 2 – Расчетные значения энтальпий тройных соединений системы Fe-Al-Si

Соединение	$-\Delta H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	Соединение	$-\Delta H^{\circ}_{298}$, кДж/моль
$Fe_3Al_2Si_3$	234,32	$FeAl_4Si_2$	242,79
$Fe_3Al_3Si_2$	265,28	$FeAl_9Si_3$	413,86
$Fe_2Al_3Si_3$	266,58	$Fe_2Al_9Si_2$	416,7
Fe_2Al_8Si	306,31	$Fe_5Al_{12}Si_3$	602,97

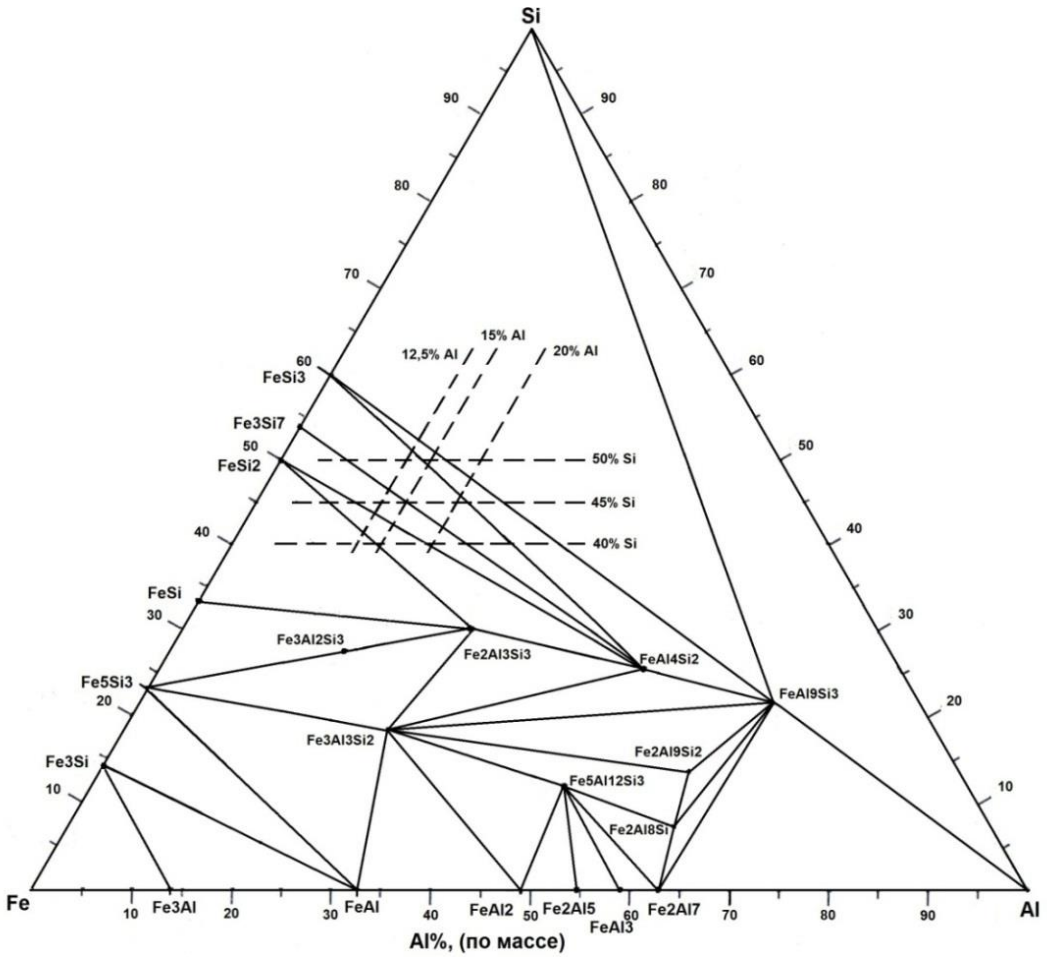


Рисунок 1 – Вариант системы Fe-Si-Al после триангуляции

Использование значений энтальпий, рассчитанных по методу аддитивности, не претендуют на высокую точность, но являются достаточными для расчета теплового эффекта реакций и проведения триангуляции с определением возможных образующихся соединений при кристаллизации сплава.

Триангуляцию совокупности соединений системы Fe-Si-Al, отмеченных на поле равностороннего треугольника проводили по методу, описанному в работе [6]. В результате расчетов система Fe-Si-Al была разделена на множество треугольных стабильных фаз, представленных на рисунке 1.

Анализ возможного варианта разбивки системы Fe-Si-Al показывает, что действительно составы сплава ФСА, относящиеся к маркам ФС45А15 и ФС45А20, практически полностью находятся в области кристаллизации лебоита - треугольник $FeSi_2$-$FeAl_4Si_2$-$FeSi_3$. Это, по-видимому, и является основной причиной рассыпания сплава этих марок.

Состав сплава ФСА по техническим условиям (СТ ДГП 38911750-001-2019) представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Марки и химический состав ферросиликоалюминия

Марка ФСА	Массовая доля, %			
	кремний не менее	алюминий	сера	фосфор
			не более	
ФС65А10	60	7,5-12,5	0,02	0,07
ФС65А15	60	12,5-17,5	0,02	0,07
ФС65А20	60	17,5-22,5	0,02	0,07
ФС55А10	50	7,5-12,5	0,02	0,07
ФС55А15	50	12,5-17,5	0,02	0,07
ФС55А20	50	17,5-22,5	0,02	0,07
ФС55А25	50	22,5-27,5	0,02	0,07
ФС45А10	40	7,5-12,5	0,02	0,07
ФС45А15	40	12,5-17,5	0,02	0,07
ФС45А20	40	17,5-22,5	0,02	0,07

Проведенные расчетные исследования адекватно согласуются с практическими данными, наблюдаемые для ФСА различных марок.

Рекомендуется корректировка ТУ с исключением марок ФСА, содержащих 44-48% Si с заменой их на ФСА с содержанием 40-41-42% Si и не более 19-17-14% Al соответственно.

Для сплавов с содержанием более 50% Si рекомендуется поддерживать содержание Al не менее 14%. Данное будет гарантировать стабильность физических свойств полученного ФСА при регламентированных содержаниях фосфора.

Источники

1 Поволоцкий В.Д., Комиссаров Т.А., Минаев В.М. Изучение причин рассыпаемости ферросилиция // Изв. вузов. Черн. металлургия. – 1987. - №8. – С.31-35.
2 Зубов В.Л., Гасик М.И. Электрометаллургия ферросилиция. Днепропетровск: Системные технологии, 2002. – 704 с.
3 Gautam Choosh. Al-Fe-Si ternary alloys ver lagsgesellchaft //VCH-Weinheim, 1992. – 5. – P.394-438.
4 Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. – ВИНИТИ. – 1972. – Вып.VI (Т. 2.).

5 А. Г. Рябухин, О.Н. Груба Энтальпия образования силицидов 3d-элементов периодической системы Д. И. Менделеева http://dspace. susu. ru/bitstream/handle/0001.74/240/12.pdf.
6 Процюк А.П., Карапетьянц М.Х. О термодинамическом исследовании процессов в многокомпонентных системах//Журнал прикладной химии. - 1977. - Т. 50. № 1. - С. 169-175.

Көміртекті феррохромды балқытуда қолданылатын тотықсыздандырғыштарға талдау

Шабанов Е.Ж.[1], Габдуллин С.Т.[1], Нурумгалиев А.Х.[2], Қуатбай Е.Қ.[2]
([1]«ҚР МШКҚӨ ҰО» РМК филиалы «Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты», Қарағанды қаласы, Қазақстан, [2]Қарағанды мемлекеттік индустриялық университеті, Теміртау қаласы, Қазақстан)

Ферроқорытпа өндірісінде тотықсыздандырғыш ретінде қолданылатын қымбат кокстың басым бөлігі шетелден әкелінеді. Осы себепті өзіндік құны төмен және химиялық құрамы талапқа сай отандық тотықсыздандырғыштардың жаңа түрлерін іздестіру қажет. Қазақстан Республикасы ашық тәсілмен өндірілетін жоғары күлді, фосфор мен күкірттің мөлшері төмен энергетикалық көмірдің бай қорына ие. Сондай көмір кен орындарының бірі – Сарыадыр. Сарыадыр көмірінің , тотықсыздандырғыш ретінде жарамдылығын жан-жақты зерттеу және бағалау өзекті мәселе болып табылады.

Кілт сөздер: жоғары көміртекті феррохром, тотықсыздандырғыш, көмір.

Хром - қара металлургияда қолданылатын ең маңызды легірлеуші элементтердің бірі. Хром қосу көміртекті және легірленген болаттардың физикалық сипаттамаларын, тозуға, коррозияға, ыстыққа төзімділігін және т.б. қасиеттерін жақсартады. Ферроқорытпалардың жалпы әлемдік өндірісінде хром қорытпаларының үлесіне шамамен 27 %, марганец қорытпалары 39 %, кремний қорытпалары 25 %, қалған ферроқорытпалар 9% келеді [1].

Легірленген болат өндірісінде кеңінен қолданылатындықтан хромды ферроқорытпалар өндірісі қарқынды дамуда. «Казхром» ТҰК» АҚ әлемдегі ірі ферроқорытпа өндірушілердің бірі болып табылады. Ол хромды қорытпалардың барлық маркаларын өндіріп қана қоймай өнімнің сапасына да мән береді. Компанияның негізгі өнімдерінің бірі болып жоғары көміртекті феррохром табылады.

Шығарылатын өнімнің сапасын жақсарту әлемдік феррохром өндірушілердің маңызды мәселелерінің бірі болып табылады, яғни бұл хром қорытпаларын алудың қолданыстағы технологияларын жетілдіру жолдарын іздестіруге әкеледі. Оның бірі – көміртекті шикізаттың жаңа көздерін табу.

Көміртекті феррохромды балқытуда тотықсыздандырғыш ретінде қолданылатын қымбат кокстың басым бөлігі Қытай мен Ресейден әкелінеді. Осыған байланысты Қазақстанның ферроқорытпа зауыттары үшін өзіндік құны төмен және химиялық құрамы талапқа сай отандық тотықсыздандырғыштардың жаңа түрлерін іздестіру қажет. Сондай-ақ, көміртекті материалдардың тотықсыздандырғыш ретінде жарамдылығын жан-жақты зерттеу және бағалау өзекті мәселе болып табылады.

Барлық көміртекті материалдар жоғары меншікті электркедергісіне және реакциялық қабілеттілікке, жеткілікті механикалық беріктілікке, жақсы газөткізгіштікке ие болуы керек. Зиянды қоспалар мөлшерінің төмен, ал пайдалы қоспалар мөлшерінің жоғары болуы тиіс.

Осы күнге дейін феррохром өндірісінде әртүрлі тотықсыздандырғыштарды қолдану әдістері ойлап табылды. РҒА Орал бөлімінің металлургия институтында көміртекті феррохром алуда қолданылатын көміртекті тотықсыздандырғыштардың құрамын талдау және сипаттамаларын зерттеу жүргізілді.

Көміртекті тотықсыздандырғыштардың жоғары электркедергісі электродтардың қонуына және балқыту процесінің электр режиміне әсер ете отырып барлық шихтаның кедергісін анықтайды. Саран концентратының құрамындағы фосфордың жоғары болуы фосфоры аз тотықсыздандырғыштарды қолдану қажеттілігіне әкелді [2].

Тотықсыздандырғыш ретінде қолданылатын 10-25 мм іріліктегі Магнитогорск коксы өзінің құрамы мен физика-химиялық сипаттамалары бойынша феррохром өндірісінің талаптарына сәйкес келмейді.

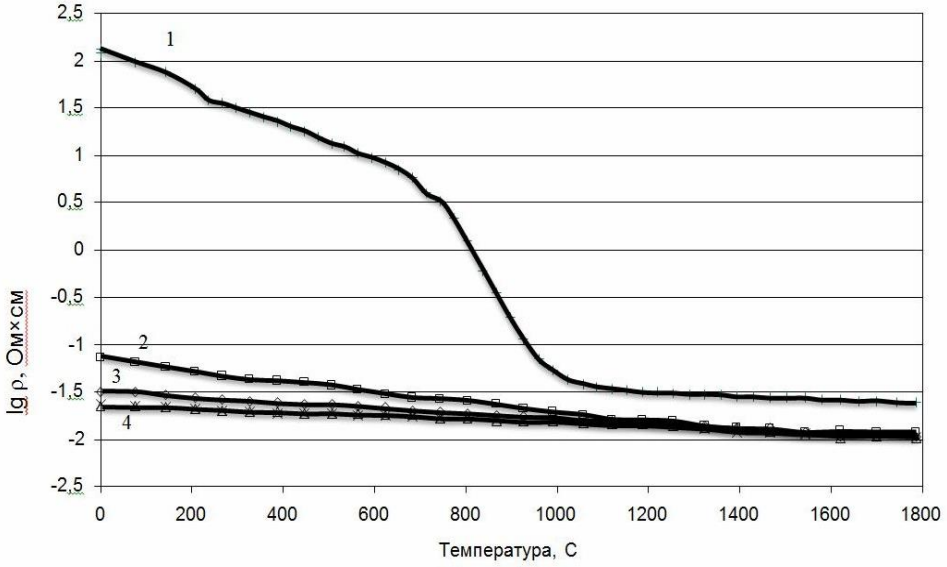
Қымбат және тапшы коксты жоғары сипаттамаларға ие тотықсыздандырғыштардың басқа түрлерімен толық немесе ішінара ауыстыру оның тұтыну көлемін төмендетуге әкеледі. Сонымен қатар ферроқорытпаларды балқыту көрсеткіштерін айтарлықтай жақсартуға мүмкіндік береді.

РҒА Орал бөлімінің металлургия институтында зерттелген көміртекті тотықсыздандырғыштардың техникалық құрамы 1-кестеде келтірілген [2].

1 кесте - Көміртекті тотықсыздандырғыштардың техникалық құрамы

Материал	Құрамы, %										
	W	A^c	$V^г$	S	P	$C_{тв}$	тотықсыздандырғыш күлі				
							SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	FeO
Магнитогорск коксы	1,75	12,65	1,05	0,49	0,071	85,81	46,2	5,9	1,7	22,7	16,6
Ленинск-Кузнецк полукоксы	12,3	11,2	12,9	0,10	0,035	75,79	39,5	8,0	3,6	22,4	14,4
Қазақстан арнайы коксы	13,6	7,0	4,1	0,32	0,020	88,57	37,6	6,6	2,8	21,3	21,3
Қытай коксы	9,83	10,65	2,3	0,34	0,008	86,7	2,6	39,2	14,9	25,6	9,9
Қарағанды көмірі	6,8	48,7	16,6	0,41	0,014	34,3	66,97	0,16	0,24	23,89	1,34

РҒА Орал бөлімінің металлургия институтында зертханалық жағдайларда жоғары температуралы қондырғыда әртүрлі тотықсыздандырғыштардың электркедергісі зерттелді (сурет 1).



1 сурет - Көміртекті тотықсыздандырғыштардың меншікті электркедергісінің температураға тәуелділігі: 1 - Ленинск-Кузнецк полукоксы; 2 – Қазақстан арнайы коксы; 3 - Қытай коксы; 4 – Магнитогорск коксы

РҒА Орал бөлімінің металлургия институтында жүргізілген зерттеулер Ленинск-

Кузнецк полукоксы мен Қазақстанның Шұбаркөл көмірінен алынған арнайы кокстың барлық температуралық аймақта жоғары меншікті электркедергіге ие болатынын көрсетті. Қытай коксы Магнитогорск коксына қарағанда жоғары меншікті электркедергісіне ие. Қарағанды көмірінде ең жоғары электркедергісі анықталды, lg ρ, Ом·см: бөлме температурасында 6,0; 1000ºС температурада - 2,7; 1100ºС температурада - 1,5; 1400ºС - 1,0.

Барлық тотықсыздандырғыштартың құрамында фосфордың мөлшері Магнитогорск коксына қарағанда екі және одан да көп есе төмен, бұл қорытпадағы Саран концентратымен енгізілетін фосфорды реттеуге мүмкіндік береді.

«Серов ферроқорытпа зауыты» ААҚ-да Ленинск-Кузнецк полукоксы, Қарағанды көмірі және Қазақстан арнайы коксы Магнитогорск коксымен бірге көміртекті феррохром балқытуда сыналды [3]. Алынған нәтижелер оларды қолдану тиімділігін растады. Арнайы кокс пен полукокстың ең жоғарғы мөлшері тотықсыздандырғыштартың жалпы көлемінің сәйкесінше 33 және 27% - ын құрады. Оларды қолдану электродтардың тереңірек қонуына және пештің белсенді қуаты мен өнімділігін арттыра отырып, кернеудің жоғары сатысына ауысуға мүмкіндік берді.

Арнайы коксты қолдану кезінде хром шығымы 3,2% - ға жоғарылады, электр энергиясының шығыны 1,4% - ға төмендеді, қорытпадағы фосфордың мөлшері 0,033-тен 0,029% - ға дейін төмендеді. Полукоксты қолданғанда хром шығымы өте аз жоғарылады, фосфор 0,035 - тен 0,030% - ға дейін төмендеді.

Арнайы кокс пен полукокс мөлшерін көрсетілген мөлшерден арттыру пештің технологиялық жүрісін бұзды. Аталған тотықсыздандырғыштардың беріктілігінің төмен болуы ұсақ фракциялардың пайда болуына және шихтаның газ өткізгіштігінің төмендеуіне әкеліп соқтырды.

Химия-металлургия институтында алғаш рет жоғары күлді, фосфоры аз «Борлы» кен орнының тас көмірін қолдану арқылы көміртекті феррохромды алу технологиясы зерттелді. Көмір сапасының негізгі техникалық көрсеткіштері анықталды: күлдігі (36,8%), жұмысшы ылғалдылығы (3,48%), ұшқыш заттардың жанғыш массаға шығуы (31,52%), отынның жану жылуы (32,75 Дж/кг), элементтік құрамы (H^d – 5,6%, N^d – 1,2%), күкірттің мөлшері (0,56%) және фосфордың мөлшері (0,009%) [4].

Тамман пешінде зертханалық сынақтар арқылы коксты көмірге ішінара ауыстырған кезде феррохромның химиялық құрамы МЕСТ 4757-91 талаптарына сай келетінін көрсетті. Тәжірибе жүзінде металл құрамындағы фосфордың мөлшері шихтадағы тотықсыздандырғыш құрамындағы фосфор мөлшеріне байланысты екені анықталды.

Ақтөбе ферроқорытпа зауытында Борлы кен орнының фракцияланған жоғары күлді тас көмірін қолдана отырып, РКО-16,5 кен-термиялық пешінде көміртекті феррохромды балқыту технологиясын игеру бойынша өнеркәсіптік сынақтар жүргізілді.

Техника-экономикалық көрсеткіштер әзірленген технологияны қолданудың артықшылығын растады. Пештің нақты қуаттылығы 1,3% - ға арты, электр энергиясының шығыны 176 кВт - қа азайды, көміртекті феррохромның шығымы 18,14% - ға өсті, хромды қорытпаға шығару деңгейі 5,29% - ға жоғарылады, ал фосфордың мөлшері 0,025-0,026% - ға дейін төмендеді.

Тұтастай алғанда, Орталық Қазақстанның көмір кен орындарының физика-химиялық сипаттамаларын талдау феррохром өндірісінің шихтасына жоғары күлді, төмен фосфорлы Борлы тас көмірлерін қолданудың неғұрлым тиімді екенін көрсетті.

Орталық Қазақстанның көмір кен орындарының қысқаша техникалық сипаттамасы 2 кестеде берілген.

2 кесте - Орталық Қазақстанның көмір кен орындарының қысқаша техникалық сипаттамасы

Кен орны	V^d, %	A^c, %	S^d, %	P^d, %
Қарағанды көмір бассейні	от 14,8 до 36-34	от 16-27 до 29- 44	от 0,5-1,5 до 1,5-2,5	от 0,01-0,03 до 0,07-0,11
Теңіз-Қоржынкөл көмір бассейні	от 14-29 до 38-45	от 30-45 до 48	0,2-0,9	0,02-0,09
Екібастұз көмір бассейні	от 21-31 до 24-36	от 18-26 до 31-43	0,42-0,67	0,03-0,09
Завьяловское көмір кен орны	от 24-28 до 28-38	от 21-28 до 40	от 1,5-1,7 до 2,3-3,6	0,02-0,11
Самарское көмір кен орны	от 26-39 до 36-43	от 13-25 до 40	от 1,5-2,5 до 2-3	< 0,1
Борлы көмір кен орны	26-36	30-54	0,38-0,64	0,006-0,009
Куу-чек (Қушоқы) көмір кен орны	27-32	от 32-40 до 46	0,34-0,95	0,011-0,048
Шұбаркөл көмір кен орны	40-44	5-15	0,3-0,5	0,008-0,01
Майкөбен көмір бассейні	37-45	от 16-18 до 26-35	0,5-0,77	0,07
Бөгембай көмір кен орны	20-22	35-45	1,0-1,5	0,01-0,02
Қызылтау көмір кен орны	28-36	23-30	0,6-0,9	көрсетілмеген

Ферроқорытпа өндірісіне кеңінен қолданысқа ене қоймаған Сарыадыр кен орнының жоғары күлді тас көмірі де осындай толық зерттеуді қажет етеді. Өйткені, Сарыадыр кен орнының көмірінің физика-химиялық қасиеттері Борлы кен орнының көміріне өте ұқсас.

3 кестеде Борлы, Сарыадыр, Батыр және Екібастұз көмірлі жыныстарының техникалық және химиялық құрамдарының орташа мәндері берілген. Кестедегі мәліметтерден Борлы және Сарыадыр көмірлі жыныстарының күлінің химиялық құрамы ферроқорытпа балқытуға арналған талаптарға сәйкес келетінін көруге болады. Кремний мен алюминий тотықтарының қосындысы 95-97% құрайды.

3 кесте - Көмірлі жыныстар күлінің техникалық және химиялық құрамдары

Көмірлі жыныс	A^c , %	V^c , %	S, %	Химический состав золы, %						
				SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	TiO_2
Батыр	54-58	16-18	0,8	57-62	33-36	3,5-8	3-5	0,5	0,04	1,0-1,3
Екібастұз	54-59	17-22	0,8	54-58	33-42	3,5-5	3-5	0,5	0,04	0,7-1,2
Борлы	57-65	15-18	0,5	60-65	30-34	0,45-1,2	0,35-1,5	0,2-0,3	0,01	0,8-1,4
Сарыдыр	53-66	20-25	0,6	60-64	33-35	0,6-0,9	0,9-1,4	0,1 -0,2	0,04	0,9

Көмірлі жыныстардың маңызды физикалық қасиеттерінің бірі - күлдің балқу температурасы. Борлы және Сарыадыр көмірлі жыныстарындағы темір, кальций және магний қосылыстарының мөлшері төмен болғандықтан күлінің балқу температурасы Екібастұз көмірлі жынысына қарағанда 100-150°С жоғары екені анықталған (кесте 4) [5]. Сондай-ақ, фосфор мен күкірт мөлшерінің төмен болуы да байқалады.

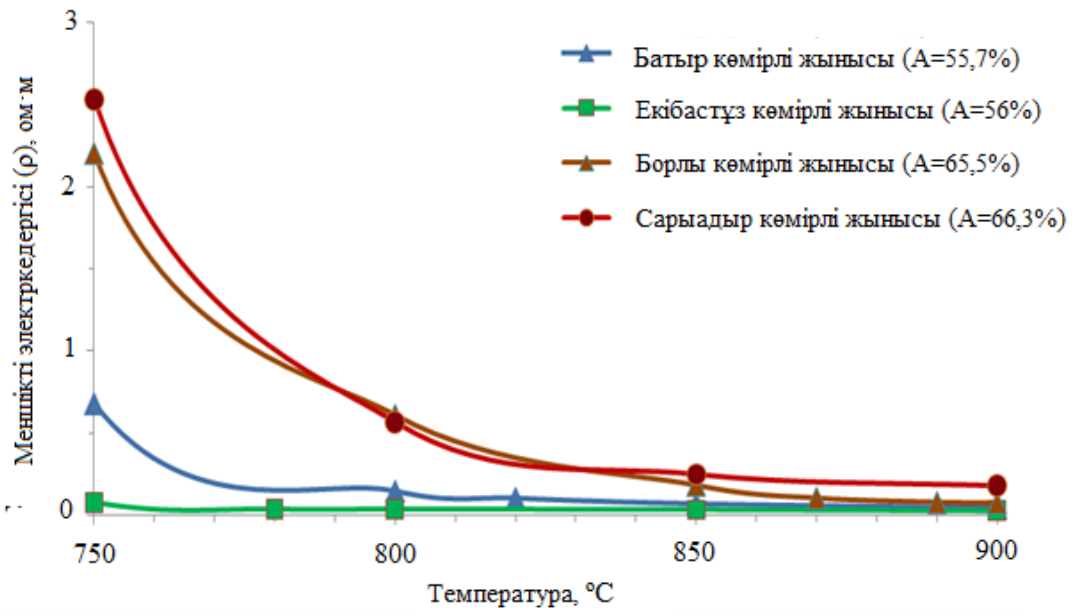
4 кесте - Көмірлі жыныстардың физикалық қасиеттері

№	Көмірлі жыныс	Жұмсарудың басталу температурасы, °С	Балқу температурасы, °С	Көлемдік және үлес салмағы, г/см		Кеуектілігі, %
				көрінетін	нақты	
1	Батыр (А=54-63%)	>1450	>1550	1,7	1,8	6
2	Батыр (А=63-75%)	>1400	>1500	1,95	2,3	15
3	Борлы (А=58-65%)	>1500	>1650	2,1	2,3	9
4	Сарыадыр (А=50-63%)	>1500	>1650	1,4	1,8	22

Борлы көмірлі жыныстарының тығыздығы ең жоғары, бұл олардың ұсақталуға төзімділігін арттырады, яғни шихтада ұсақ фракциялардың түзілуі салыстырмалы түрде төмен болады. Керісінше, Сарыадыр көмірлі жыныстары кеуектілік мәнінің жоғарылығымен ерекшеленеді, бұл шихтаның газ өткізгіштігін жақсарту үшін оң рөл атқарады.

Ферроқорытпа балқыту өндірісінде шихтаның ең маңызды қасиеттері болып, оның балқу температурасы мен электркедергісі табылады.

РҒА Орал бөлімінің металлургия институтының әдісі бойынша, зертханалық жағдайда, 25-1600ºС температура аралығында көмірлі жыныстардың электр өткізгіштігінің өзгерісі анықталған [5]. Меншікті электркедергісінің температураға байланысты өзгерісі 2 суретте берілген.



2 сурет - Көмірлі жыныстарды меншікті электркедергісінің температураға байланысты өзгерісі

Күлділіктің мәні 56% тең болған кезде, 750-850°С температура аралығында Сарыадыр және Борлы көмірлі жыныстарының меншікті электркедергісі Екібастұз көмірлі жынысына қарағанда біршама жоғары (80-85% - ға) екендігі анықталды. Көмірлі жыныстардың күлділігін жоғарылату меншікті электркедергісін айтарлықтай

арттырады. Пеш ваннасындағы шихтаның жоғарғы қабатының температурасына сәйкес келетін 500-850°С температура кезінде меншікті электркедергісінің мәні Екібастұз, Борлы және Сарыадыр көмірлі жыныстарында да жоғарылайды.

Қорыта келгенде, жоғарыда келтірілген мәліметтерге сүйене отырып, Сарыадыр кен орнының жоғары күлді тас көмірі көміртекті феррохром өндірісінде тотықсыздандырғыш ретінде қолдануға толықтай жарамды деп тұжырымдауға болады.

Әдебиеттер

1 Gasik M.I. Technology of Chromium and Its Ferroalloys. Handbook of Ferroalloys. National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipropetrovsk, Ukraine 2013, Scopus database. P. 267-316.
2 Афанасьев В.И. Разработка технологии получения высокоуглеродистого феррохрома с использованием российского хроморудного сырья: диссертация канд. техн. наук: – Екатеринбург, 2012. – 113 с.
3 Фадеев В.И., Островский Я.И., Веселовский И.А., Афанасьев В.И., Жучков В.И., Заякин О.В. Испытания новых видов углеродистых восстановителей при производстве ферросплавов // Сталь. – 2008, № 8. – С. 67.
4 Мусина И.Б. Разработка технологии выплавки высокоуглеродистого феррохрома с использованием каменного угля Борлинского месторождения: диссертация канд. техн. наук: – Караганда, 2009. – 112 с.
5 Чекимбаев А.Ф. Совершенствование технологии выплавки ферросиликоалюминия с применением новых видов углистого сырья: диссертация канд. техн. наук: – Караганда, 2010. – 103 с.

Секция 3

Металлургия цветных, благородных и редких металлов: отечественный и международный опыт

Рациональный анализ в практической деятельности золотоизвлекательных фабрик

Арабаев Р.А., Мирошникова А.П., Арабаева Г.К.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск, Казахстан)

В статье кратко освещены возможности использования рационального анализа для выбора технологий переработки золотосодержащих руд различных типов и для определения причин потерь золота и серебра с отвальными хвостами обогащения.

Ключевые слова: золото, рациональный анализ, золотоизвлекательная фабрика.

В настоящее время мировые запасы месторождений золота практически истощены. В разработку интенсивно вовлекаются месторождения, расположенные в труднодоступных районах и технологически упорные и весьма упорные руды.

Критерий упорности золотосодержащих руд различных типов определяется в первую очередь наличием золота, ассоциированного с сульфидными минералами и нерудными в эмульсионной (изоморфной, дисперсной) вкрапленности, или золота, входящего в кристаллическую решетку этих минералов [1].

Минералы-носители золота в золотосодержащих рудах обычно имеют весьма неравномерную вкрапленность – от тысячных долей микрометра до десятков микрометров.

Составляющей критерия упорности является также наличие в золотосодержащих рудах углеродистых минералов: шунгита, антраксолита, керита – они активно сорбируют золото и при флотации и при цианидном выщелачивании. Поэтому сложный фазовый и минеральный состав золотосодержащих руд определяют необходимость выполнения рационального анализа на определение форм нахождения золота в рудах. Рациональный анализ золота и серебра в руде в зависимости от тонины помола позволяет выбрать технологию обогащения.

В составе рационального анализа определяются следующие позиции:

- количество свободного золота с чистой поверхностью;
- количество свободного золота покрытого окисными пленками;
- крупность зерен золота;
- форма и цвет зерен золота;
- количество золота, находящегося в сростках с чистой поверхностью;
- количество золота, находящегося в сростках, покрытого окисными пленками;
- количество золота, находящегося в ассоциации с сульфидными минералами (в основном с пиритом, арсенопиритом, сфалеритом, халькопиритом, галенитом);
- количество золота, находящегося в ассоциации с породой;
- кераргирит.

Если в руде крупностью 20-35% класса -0,074 мм находится до 10-12% свободного золота крупностью 100 мкм и выше, целесообразно гравитационное выделение золота; если это золото крупностью 10-25-50 мкм, то более эффективна флотация свободного золота из золотосодержащих руд различных типов.

При содержании свободного золота 15-20% и выше мелкого золота (крупность 15-25-50-75 мкм), обычно используется гравитационное извлечение золота с последующим использованием флотационных или гидрометаллургических методов. Наиболее характерные формы зерен золота приводятся на рисунке 1.

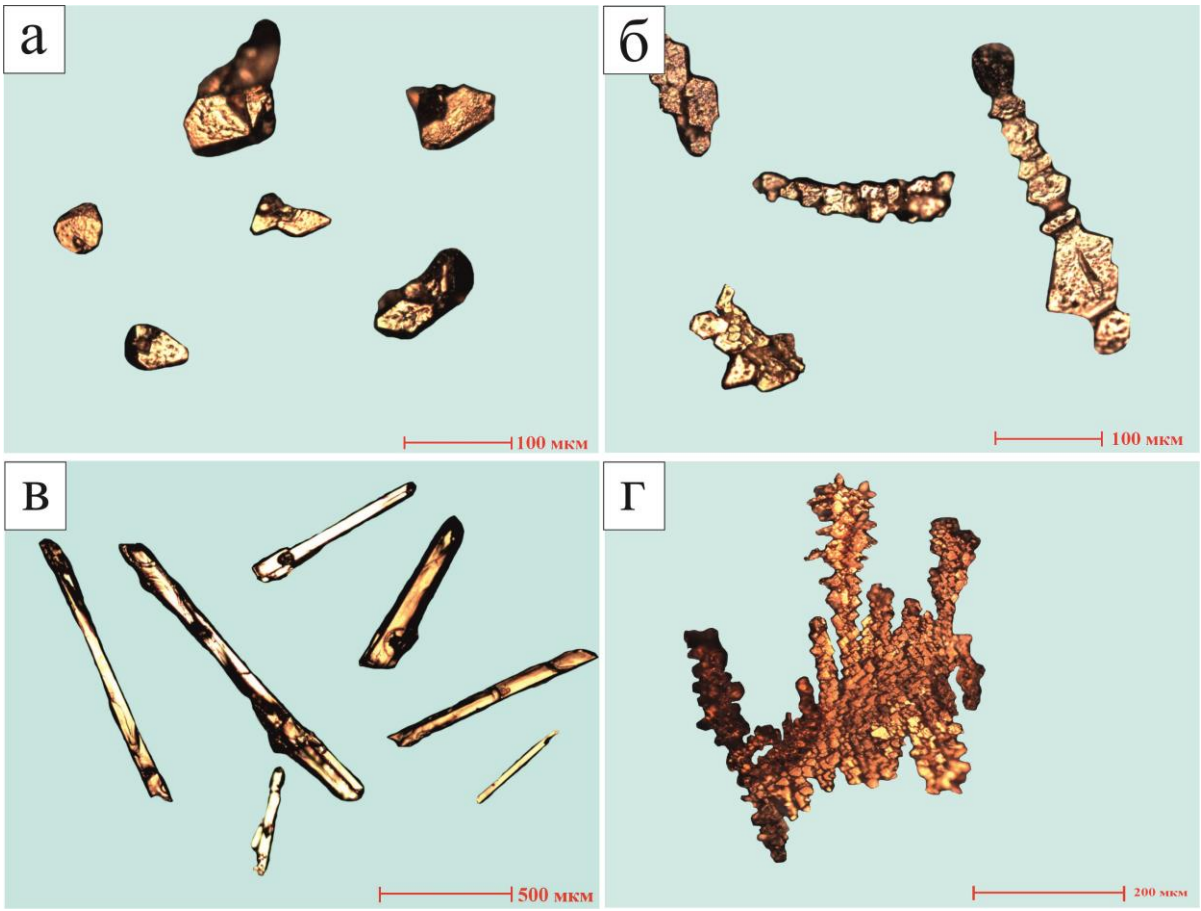


Рисунок 1 – Формы зерен золота: Рисунок 1 – формы зерен золота: а – октаэдры; б – сростки октаэдров; в – игольчатая; г – дендритная

Сростковое золото может успешно извлекаться и в гравитационный и во флотационный концентраты, а также при цианидном выщелачивании.

Ассоциированное золото при крупности измельченной руды от 80% класса -0,074 мм и до 95-97% класса -0,044 мм может извлекаться только при вскрытии минералов – носителей золота процессами BiOX, автоклавирование, окислительного обжига и т.п.

Те же закономерности справедливы и для различных продуктов обогащения. Рациональный анализ золота и серебра продуктов обогащения различных стадий технологического процесса позволяет определить причины потерь золота и серебра как в каждом цикле, так и с отвальными хвостами.

В лаборатории благородных металлов и флотореагентов ежегодно выполняется от 40 до 65 рациональных анализов для ТОО «Казцинк», АО «Корпорация Казахмыс», СП ЗАО «ИВС» и других компаний для выбора технологий переработки различных типов руд и выдачи рекомендаций по повышению извлечения золота и серебра в товарные концентраты.

Источники

1 К.С. Санакулов, О.М., Мустакимов, У.А. Эргашев, Н.А. Ахатов. О целесообразности применения комбинированных технологий для переработки особо упорных золотосульфидных руд.//Цветные металлы, №2 – 2016. С. 9-14

Электрохимиялық жолмен күкірт қышқылы ерітіндісінде селеннің ультрадисперсті ұнтақтарын алу

Баешов А.[1], Абдувалиева У.А.[1], Баешова А.К.[2], Жұбаныс М.[3]

([1]Д.В.Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан, [2]Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан, [3]Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан)

Алғаш рет селенат-иондарын күкірт қышқылы ерітіндісінде титан (IV) иондары қатысында катодты тотықсыздандырып селен ұнтақтарын алуға болатындығы көрсетілді. Эксперименттерді жүргізу барысында селен ұнтақтарының түзілуіне титан (IV) иондарының, селенат-иондарының концентрацияларының және катодтағы ток тығыздығының әсерлері зерттелді. Катодта төрт валентті титан үш валенттіге дейін тотықсызданып, кейінгі катод аумағында селен (VI) иондарын элементті ұнтақ түріне дейін тотықсыздандырады.

Кілт сөздер: селен, ұнтақ, селенит-иондары, электролиз, күкірт қышқылы.

Сулы ортадағы селен иондарының электрохимиялық қасиеттері көптеген ғылыми жұмыстарда қарастырылған [1-4].

Селен ұнтақтарын селенит-иондарын күкірт диоксидімен тотықсыздандыру арқылы алуға болады [5]:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \rightarrow Se\downarrow + H_2O \quad (1)$$

Күкірт диоксиді (SO_2) улы газ болғандықтан бұл әдіс кеңінен қолданыс таппады.

Селеннің ультрадисперсті ұнтақтарын алуға арналған зерттеулеріміз күкірт қышқылы және алты валентті селенат-иондар бар ерітіндісінде жүргізілді.

Бұл зерттеу жұмыстарын электрод кеңістіктері бөлінбеген көлемі 100 мл электролизерде жүргізілді. Катод ретінде – титан, ал анод ретінде графит электродтары қолданылды. Алғашқы эксперименттеріміз күкірт қышқылы ерітіндісінде алты валентті селенат-иондарының (SeO_4^{2-}) катодты тотықсызданбайтындығын, ал электролитке титан (IV) иондарын қосқан кезде, катодта өте жақсы қарқынмен селеннің ультрадисперсті ұнтақтарының түзілетіндігін көрсетті.

Әдеби мәліметтер бойынша [1, 2-4] алты валентті селен иондары сілтілі ортада тек 200 ^oC-тан жоғары температураларда және жоғары қысым кезінде ғана күшті тотықсыздандырғыштармен тотықсыздана алады екен. Тотықсыздандырғыш ретінде сутегі, сульфидтер және элементті күкірт немесе органикалық тотықсыздандырғыштар қолданылады [5].

Ал қышқылды ортада, селенат-иондарын концентрлі тұз қышқылында қайнату арқылы төрт валентті күйге дейін, одан соң күкірт диоксиді газымен элементті күйге дейін тотықсыздандырады екен. Бұл жағдайда алты валентті селен-иондарының тотықсыздануы екі сатыда жүреді. Бұл процестер жұмыс істеу жағдайын өте қиындатып жібереді. Өте күрделі технологиялық процесс болғандықтан, алты валентті селен иондарынан элементті селен ұнтақтарын алу үшін бұл жоғарыда көрсетілген іс-әрекеттер қолданыс таппай келеді.

Бірақ октаэдралық формаға ие селенат-иондары оттегі атомдарымен қоршаланып (экрандалып), катод бетіндегі қос электрод қабатына ене алмай кинетикалық қиындықтар туындайды. Селенат-иондарының катодты тотықсызданбайтындығы туралы мәліметтер әдебиеттерде [1-5] келтірілген.

Селенат-иондар термодинамика тұрғысынан қарағанда катодта тотықсыздана алуы керек, ал олардың стандартты потенциалдары оң мәнге ие [6]:

$$SeO_4^{2-} + 8H^+ + 6e \rightarrow Se + H_2O \qquad E^o = +0{,}877\ В \qquad (2)$$

Электролиз нәтижесінде катодта түзілген селен ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымы оның салмағына байланысты анықталады. Электролиз кезінде катод бетінде және аумағында қызыл түсті өте дисперсті алғашқы кезде коллоидті күйдегі аморфты селен түзілетіні айқындалды.

Зерттеулерімізде ерітіндідегі күкірт қышқылы мен титан (IV) иондарының концентрацияларының және катод электродындағы ток тығыздығының, селен ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына әсері зерттелді.

Зерттеу нәтижелері селенат-иондарының селен ұнтақтарын түзе тотықсыздануының ток бойынша шығымына – төрт валентті титан иондарының мардымды әсер ететіндігін көрсетті (1 кесте). Мысалы, катод электродындағы ток тығыздығы 100 А/м^2 болғанда, титанның ерітіндідегі концентрациясы 2,5 г/л болғанда селен ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымы 44,1 % болса, 5,0 г/л –де – 68,5%, ал 10 г/л-де 79,8 %-ға тең болды.

1 кесте – Селен ұнтақтарының түзілуіне ерітіндідегі титан (IV) иондарының әсері: Se (IV) = 10 г/л, H_2SO_4 – 100 г/л, i_k = 100 А/м^2, τ = 1 сағат

Ti (IV), г/л	0,5	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
ТШ, %	20,9	30,5	44,1	68,5	72,1	79,8

Зерттеу нәтижелеріне назар аударатын болсақ, селен (VI) иондары шектелген ток тығыздығынан төмен – 100 А/м^2 -де селен ұнтақтарын түзе тотықсызданады. Бұл құбылыс селен (VI) иондарының тікелей катод бетінде тотықсызданбай, аралық титан (III) иондары арқылы тотықсызданатынын көрсетеді. Демек, титан (IV) иондары катодта үш валентті күйге дейін тотықсызданып, кейінгісі селенат-иондарын селен ұнтақтарына дейін тотықсыздандырады.

Электролиттегі күкірт қышқылының концентрациясының өсуі (титан иондары бар кезде) кезінде, селен ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымының мардымды әсер етпейтіндігін көрсетті.

Электродтағы катод ток тығыздығының өсуі, селен ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымының мәнін төмендетеді (2 кесте), бұл құбылысты катодта қабаттас жүретін сутегі газының бөлінуінің үлесінің өсуімен түсіндіруге болады және өте жоғары катодты ток тығыздықтарында сутекті селен газының да түзілетінін иісінен байқауға болады. Ал, катодтағы ток тығыздықтары 50-175 А/м^2 аралығында және селен (VI) иондарының концентрациясы 10 г/л ден жоғары болған кездерде сутекті селен газының түзілуі орын алмайтындығы анықталды.

2 кесте – Селен ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына катодтағы ток тығыздығының әсері: Se (VI) – 10 г/л, H_2SO_4 – 100 г/л, Ti (IV) – 5 г/л, τ = 1 сағат

i_k, А/м^2	50	100	150	200	250	300
ТШ, %	97,1	68,5	57,8	50,0	45,8	26,2

Ерітіндідегі селенат-иондарының концентрациясының өзгеруі катодта түзілетін селен ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымынак зор әсерін тигізеді. Мысалы, катодтағы ток тығыздығы 100 А/м^2, селен (VI) иондарының концентрациясы 5 г/л болғанда, ток бойынша шығым 45,5 %, ал 10 г/л болғанда – 68,1%, 30 г/л-де 94,9 % (3 кесте).

Жоғарыда көрсетілген зерттеу нәтижелері, ерітінді құрамында титан (IV) иондары бар кезде алты валентті селен иондарының, өз ұнтақтарын түзе тотықсызданатындығын көрсетті. Бұл құбылыс Ti(IV)–Ti(III) тотығу-тотықсыздану системасының каталитикалық әсерімен түсіндіруге болады.

3 кесте – Селен ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына ерітіндідегі селен (VI) иондарының концентрациясының әсері: Ti (VI) – 5,0 г/л, $i_к$ – 100 г/л, H_2SO_4 – 100 г/л, τ = 1 сағат

Se (VI), г/л	0	5	10	15	20	25	30
ТШ, %	0,1	47,9	68,5	75,1	82,4	89,3	97,1

Төрт валентті титан иондары катодта үш валентті күйге дейін тотықсызданады:

$$TiO^{2+} + e + 2H^+ \rightarrow Ti^{3+} + H_2O \qquad E^o = -0{,}04\ В \qquad (3)$$

Титан (III) иондары катод аумағында селенат-иондармен әрекеттесіп, тотығу-тотықсыздану нәтижесінде селен ұнтақтары түзіледі:

$$6Ti^{3+} + SeO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow Se^o + 6\ TiO^{2+} + 4H^+ \qquad (4)$$

Нәтижесінде төрт валентті титан иондары регенерацияланады, ал олар катодты қайтадан үш валентті күйге дейін тотықсызданып катод аумағындағы селен (VI) иондарын тотықсыздандырады. Бұл процесс циклді түрде қайталанып тұрады. Демек, бұл жағдайда селенат-иондарының селен ұнтақтарына дейін тотықсыздануын каталитикалық процесс деп айтуға болады. Біз бұрынғы ғылыми мақалаларымызда титан (IV) иондарының мыс ұнтақтарының түзілуінде катализатор қызметін атқаратынын көрсеткен болатынбыз.

Электролиз нәтижесінде алынған селен ұнтақтарының формасы мен размерін электронды микроскопта (JSM-6610 LV) түсіре отырып анықталды. Зерттеу нәтижелері формалары негізінен домалақ, размері 1-2 мкм-ден аспайтын селен ұнтақтарының түзілетіндігін көрсетті.

Қорыта айтқанда, біз алғаш рет катодта «тотықсызданбайтын» селенат-иондарын титан (IV) иондары қатысында тотықсыздандырып қызғылт түсті коллоидты және ультрадисперсті аморфті селен ұнтақтарын алуға болатындығын көрсеттік. Ерітіндідегі титан (IV) және селен (VI) иондарының концентрацияларының өсуінің, селен ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымын өсіретіндігі және катодтағы ток тығыздығының өсуімен ток шығымы төмендейтіндігін анықталды. Титан (IV) иондары каталитикалық әсер көрсететіндігі анықталды. Селен ұнтақтарының өте жоғары ток бойынша шығымымен түзілетіндігі көрсетілді.

Әдебиеттер

1 1 Баешов А., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония /
2 «Наука» КазССР, 1989. – С.172.
3 Грейвер Т.Н., Зайцева И.Г., Косовер В.М. Селен и теллур. М. -1977. -296 с.
4 Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура –М. -1968. -339с.
5 Букетов Е.А., Угорец М.З. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов.
6 Алма-Ата. -1975. – 326 с.
7 5 Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды М.:Наука. -1964. -с.
8 6 Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина, - Л. «Химия» 1981, -488 с.

Жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризацияланған электродтарда мыс ұнтағының түзілуі

Баешов А[1]., Кадирбаева А.С[1]., Баешова А.К[2].
([1]Д.В. Сокольский атындағы Жанармай катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан, [2]Әл-Фараби атындағы Қазақ-Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан)

Ұсынылып отырған ғылыми жұмыста алғаш рет жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токтың катод және анод жартылай периодын пайдалана отырып, бір мезгілде екі электролизерде мыс электродтарын поляризациялау арқылы дисперстілігі жоғары мыс ұнтақтарын алуға мүмкіншілік беретін арнайы қондырғы жинақталды. Алғаш рет біз ұсынған арнайы қондырғыны қолдана отырып жиілігі 50 Гц өндірістік ацнымалы токтың анод және катод жартылай периодында жоғары ток бойынша шығыммен мыс ұнтақтарын алуға болатындығы алғаш рет көрсетілді. Бұл кезде дисперсті мөлшері 1-1,5 мкм аралығында мыс ұнтақтарының түзілетіндігі анықталды.

Кілт сөздер: айнымалы ток, мыс, титан, диод, электрод, осцилограмма.

Токтың әртүрлі формаларын пайдаланып жүргізілген металдарды поляризациялау процестеріне арналған жұмыстарды шолып талдағанда, электролиз процесін тиімді түрде жүргізу үшін стационарлы тұрақты токты пайдалану әрқашанда жақсы нәтижеге әкеле бермейтіні көрінеді, демек, кейбір жағдайларда стационарлық емес токтарды пайдаланып, оң нәтижелер алуға болады [1, 2].

Кейінгі жылдарда ультродисперсті және наноразмерлі мыс ұнтақтарын алу бағытын көптеген ғылыми жұмыстар жүргізілуде [3-18].

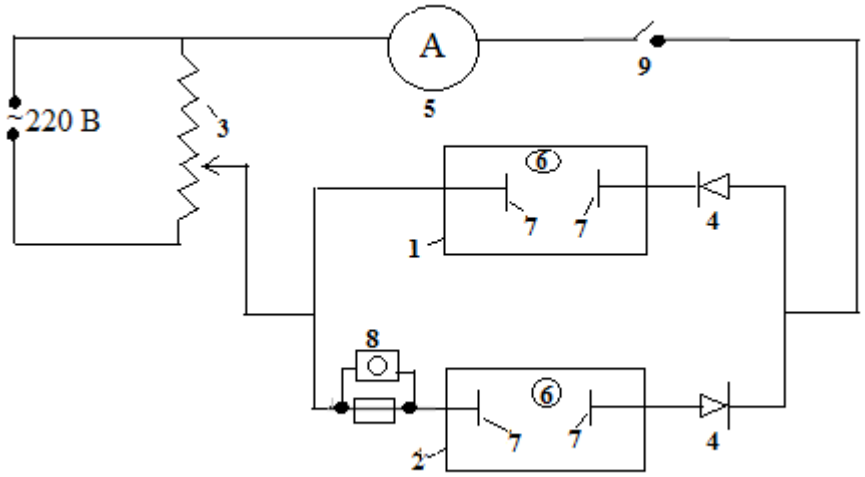
Ал стационарлы емес тоқпен поляризацияланған кезде, катод бетінде жүретін реакциялардың табиғаты толық анықталмаған деуге болады. Біздің бұрын жүргізген зерттеулеріміз жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы да, көптеген металл қосылыстарын алуға болатындығын, тіпті дисперсті мыс ұнтақтарының түзілу мүмкіншіліктерін іске асыруға болатындығын көрсетті [19, 20]. Біздің жүргізілген бұрыңғы зерттеулерімізде, ауданы кіші титан және өте үлкен – мыс электродтар жұбын күкіт қышқылды мыс (II) ерітіндісінде өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезінде ультродисперсті мыс ұнтақтарының түзілетіндігі алғаш рет көрсетілген болатын. Бұл кезде айнымалы токтың әрбір катодты жартылай периодында мыс иондары, жоғары ток тығыздығында поляризацияланған титан электроды бетінде тотықсызданып, мыс ұнтақтарының түзілуі іске асады. Бұл сәтте ауданы үлкен мыс электроды анод жартылай периодында болып мыс (II) иондарын түзе ериді. Ал титан электроды айнымалы токтың анод жартылай периодында болған сәтте оның бетінде, жартылай өткізгіштік қасиетке ие титан оксиді пленкасы (Ti_xO_y) түзіліп, бұл бағытта жүретін электр тоғының өтуі тежеледі. Бұл процестер электродтар бетінде жиілігі 50 Гц жылдамдықпен периодты түрде қайталанып тұрады.

Бұл ұсынылып отырған ғылыми жұмыста, көптеген ғылыми идеяларды ойлау сүзгілерінен өткізіп, алғаш рет арнайы қондырғы жинақталды. Бұл қондырғыны қолдану арқылы өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы, оның катод және анод жартылай периодында да мыс ұнтақтарын алу мүмкіншіліктері қарастырылды.

Бұл қондырғының принципиальді сызбасы төмендегі 1-суретте келтірілген.

Бұл қондырғы – бір-бірімен паралель жалғанған екі электролизерден (1,2), айнымалы ток кернеуін (күшін) реттеп беруге мүмкіншілік беретін ЛАТР-дан (3), электр тізбегінде бір-біріне қарама қарсы бағытта орналастырылған КД 213 А маркалы екі диодтан (4) және тізбектен өтіп жатқан ток мөлшерін көрсететін амперметрден (5)

құралған. Әрбір электролизерге күкірт қышқылды мыс (II) электролиті (6) құйылып, әрқайсысына екі мыс электродтары (7) орналастырылады.

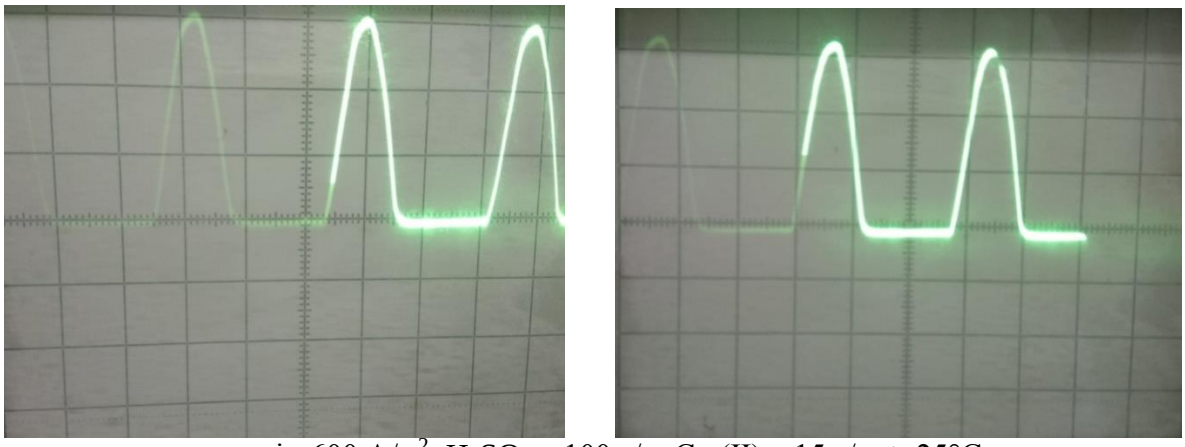


1 - бірінші электролизер, 2 - екінші электролизер, 3 - ЛАТР, 4- диодтар, 5 - амперметр, 6 - электролит, 7 - мыс электродтары, 8 - осцилограф, 9 - кілт

1 сурет - Айнымалы токпен поляризациялау арқылы оның екі периодында мыс ұнтағын алуға арналған қондырғының принципиальді сызбасы

ЛАТР–дан берілген белгілі мөлшердегі айнымалы ток, бір-біріне паралель жалғанған екі электролизерге шамамен теңдей бөлінеді. Жалпы электрохимиялық тізбектен өткен айнымалы ток секундына 50 рет бір бағытқа, осынша рет қарама-қарсы бағытқа өтіп отырады. Тізбекке жалғанған диодтар бір-біріне қарама-қарсы жалғанғандықтан, айнымалы ток өзінің бір жартылай периодында ток бірінші электролизерден, ал екінші жартылай периодта – екінші электролизер арқылы өтеді.

Айнымалы токпен поляризациялау кезінде екі электролизден өтетін токтардың осцилограммасы түсірілді. Әрбір электролизер тізбегінен өткен токтың осцилограммасы, электродтар арқылы импульстік токтардың өтетіндігін көрсетеді (2-сурет). Демек электродтар кезек-кезегімен анодты және катодты импульсті токтармен поляризацияланып отырады.



i= 600 А/м^2; H_2SO_4 – 100 г/л; Cu (II) – 15 г/л; t=25°C

2 сурет - Айнымалы токпен поляризациялау кезінде әрбір электролизер тізбегінен өткен ток амплитудасының осцилограммасы

Негізінде екі электролизерде бірдей мөлшерде мыс ұнтақтары түзілуі керек, бірақ әр электролизерден электродтардың бір-бірінен ара қашықтығы және электродтардың аумағының идеалды бірдей болмауына байланысты аздаған ауытқудың байқалатындығын эксперимент нәтижелері көрсетіп отыр.

Зерттеу нәтижелері электродтардағы ток тығыздығын 8000 А/м^2 -қа дейін өсіргенде, түзілетін мыс ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымы өсіп, ал одан жоғары мәндерде төмендейтіндігін көрсетті (1-кесте). Жоғары ток тығыздықтарында мыс ұнтақтарының түзілуінің ТШ төмендеуін, қосымша жүретін сутегі газының бөліну реакциясымен түсіндіруге болады. Мысалы, электродтардағы ток тығыздығының мәні 2000 А/м^2 болғанда, бірінші электролизерде түзілген мыс ұнтақтарының ТШ 38,0% болса, екіншісінде 40,1% , демек екі электролизерде түзілген металл ұнтақтарының мөлшері шамамен бірдей деуге болады, солай болуы да керек. Ал екі электролизердегі ток тығыздықтары 8000 А/м^2 болған кезде, электролизерлерде түзілген ұнтақтардың түзілуінің ТШ сәйкесінше 50,1 және 52,3% құрайды.

Егер назар аударатын болсақ, екі электролизерде түзілген мыс ұнтақтарының ТШ-ның жалпы мәні 100%-дан асады. Бұл құбылысты химиялық диспропорция реакциясының орын алуымен түсіндіруге болады:

$$2Cu^{+} \leftrightarrow Cu + Cu^{2+} \qquad (1)$$

Біздің бұрынғы жүргізген зерттеулеріміз [6], мыс электродының потенциалының ауытқуы, 2-реакция негізінде мыс ұнтақтарының түзілуіне мүмкіншілік тудыратынын көрсеткен.

Кесте 1 – Айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродтарындағы ток тығыздығының мыс ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына әсері (H_2SO_4 – 100 г/л; Cu (II) – 15 г/л; τ=30 мин.; t=25°C)

i, кА/м^2	0	2000	4000	6000	8000	10000	12000
ТШ(Cu1), %	0	38,0	45,6	48,6	50,1	46,5	43,2
ТШ(Cu2), %	0	40,1	48,5	50,9	52,3	47,7	44,1
ТШ (жалпы),%	**0**	**78,1**	**94,1**	**99,5**	**102,4**	**94,2**	**87,3**

Біз ұсынған қондырғыда, мыс ұнтақтарының түзілуіне электролит құрамындағы күкірт қышқылының концентрациясының әсері 25-200 г/л аралығында зерттелінді. Электролиттегі күкірт қышқлының мөлшерінің 100 г/л –ге дейін артуы, түзілетін мыс ұнтақтарының ТШ аздап өсіреді, ал одан соң төмендейді (2-кесте). Ток бойынша шығымның өсуін электролиттің ток өткізгіштігінің жоғарылауымен, ал төмендеуін – түзілген мыс ұнтақтарының қайта еріп кетуімен және сутегі иондарының аса кернеулігінің төмендеуіне байланысты, бұл газдың бөліну үлесінің артуымен түсіндіруге болады.

Айта кету керек ерітіндідегі күкірт қышқылы концентрациясы 100 г/л болғанда, бірінші электролизерде түзілген мыс ұнтақтарының ТШ 49,1% болса, екінші электролизерде – 52,3%-ға тең, ал екі электролизердегі түзілген мыс ұнтақтарының түзілуінің ТШ жалпы мәні 101,4% тең болды.

Мыс ұнтақтарының түзілуіне электролиз ұзақтығының әсері зерттелінді. Зерттеу нәтижелері 0,5 сағатқа дейін мыс ұнтақтарының түзілуінің ТШ өсіп, одан ары қарай төмендейтіндігін көрсетті (3-кесте). Ток бойынша шығымның төмендеуі, электролиттегі мыс (II) иондарының концентрациясының төмендеуімен және сутегі газының бөліну үлесінің артуымен түсіндіріледі.

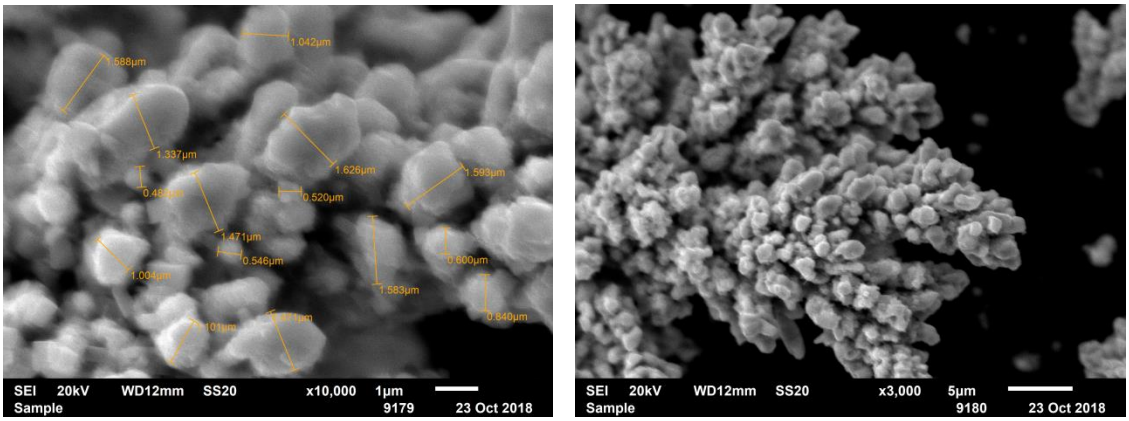
2 кесте – Айнымалы токпен поляризацияланған кезде түзілетін мыс ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына күкірт қышқылының концентрациясының әсері (i = 8000 А/м^2 , [Cu^{2+}] – 15 г/л; τ=30 мин.; t=25°C)

[H_2SO_4], г/л;	25	50	75	100	125	150
ТШ(Cu1), %	30,0	38,2	43,6	49,1	38,9	36,6
ТШ(Cu2), %	32,1	40,6	45,9	52,3	44,1	40,3
ТШ (жалпы),%	**62,1**	**78,8**	**89,5**	**101,4**	**83**	**76,9**

3 кесте – Айнымалы токпен поляризацияланған кезде мыс ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері (i_{Ti} = 8000 А/м^2 ; i_{Cu}= 150 А/м^2; H_2SO_4 – 100 г/л; [Cu^{2+}] – 15 г/л; t=25°C)

τ, сағ	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5
ТШ(Cu1), %	0	45,0	50,7	48,5	43,1	39,6	35,2
ТШ(Cu2), %	0	46,0	50,9	49,6	44,6	41,5	33,1
ТШ (жалпы),%	**0**	**91,0**	**101,6**	**98,1**	**87,7**	**81,1**	**68,3**

Электролиз кезінде түзілген мыс ұнтақтарының формасы мен размерін анықтау мақсатында, соңғы үлгідегі JSM-6610 LV маркалы сканерлеуші электронды микроскопта оларды суреттері түсірілді (3-сурет). Электролиз кезінде 4000 А/м^2 ток тығыздықтарында домалақ формадағы мөлшері 1-1,5 мкм металл ұнтағы түзілсе, ал одан жоғары ток тығыздықтарында мөлшері ~1 мкм болатын бір-бірімен топтасқан дендрид тәріздес ультродисперсті мыс ұнтақтарының түзілетіндігі анықталды.



3 сурет – Электролиз кезінде түзілген мыс ұнтақтарының электронды микроскоптағы суреттері

Қорыта айтқанда алғаш рет біз ұсынған арнайы қондырғыны қолдана отырып жиілігі 50 Гц өндірістік ацнымалы токтың анод және катод жартылай периодында жоғары ток бойынша шығыммен мыс ұнтақтарын алуға болатындығы алғаш рет көрсетілді. Бұл кезде дисперсті мөлшері 1-1,5 мкм аралығында мыс ұнтақтарының түзілетіндігі анықталды.

Әдебиеттер

1 Баешов А. Развитие электрохимии в Республике Казахстан // Вестник Томбовского университета. – 2013. – Т. 18, вып. 5. – С. 2123-2125.

2 Баешов А., Баешова А.К., Баешова С.А. Электрохимия. Қазақ университеті, 2014. – 316 б.
3 Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. 2011. №2. – С.3-23.
4 Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. «Наука» КазССР, 1990, - 107 с.
5 Компарницкий Г.В., Лопатин В.Ю., Либенсон Г.А. Процессы порошковой металлургии. В 2-х т. Т1. изд-во Мисис. – М. 2001.
6 Баешов А. Исследование электродных процессов при электрорафирнирования меди: канд. дис. – Алма-Ата, 1977. – 124 с.
7 Герман Р. Порошковая металлургия от А до Я. Изд-во Интеллект, 2009. – 336 с.
8 Патент 2426805 Рос. Федерация. Способ получения нанодисперсного порошка меди / Г.Ю. Сименюк, И.И. Образцова, Н.К. Еременко; опубл. 20.08.2011, Бюл. №3. – 13с.
9 Дорофеев Ю.Г., Липкин М.С., Науменко А.А., Рыбалко Е.А., Сиротин П.В., Ивашин И.Н., Липкин В.М. Получение медных порошков из аммиакатных электролитов и их свойства // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. № 3. – С. 3-7.
10 Патент № 2469111 Рос. Федерация. Способ получения медных порошков из медьсодержащих аммиакатных отходов / Е.А. Рыбалко, М.С. Липкин, А.А. Науменко, Ю.Г. Дорофеев, В.М. Липкин. опубл. 10.12.2012, Бюл. № 34. - 6 с.
11 Данюшина Г.А. Получение нанопорошков меди модифицированных водорастворимыми полимерами. Электронный ресурс. Данюшина Г.А.
12 Рыбалко Е.А. Электрохимическое получение ультрадисперсных многокомпонентных порошков в процессах утилизации медьсодержащих материалов: дис... канд.техн.наук. – Новочеркасск, 2013. - 145 с.
13 Внуков А.А. Особенности получения медных электролитических порошков с повышенным содержанием в них нанофракций // Вестник ХНАДУ. – 2010. № 51. – 25 с.
14 Агеев Е.В. Возможность переработки медных отходов в порошки электроэрозионным диспергированием // Технические науки – от теории к практике. - № 32. – 55 с.
15 Патент № 2022717 Рос. Федерация. Способ получения медного порошка электролизом из сульфатных электролитов и устройство для его осуществления / Баимбетов Б.С. и др.; опубл. 15.11.1994, Бюл. № 16. – 3 с.
16 W. He, X.C. Duan, L. Zhu. Characterization of ultrafine copper powder prepared by novel electrodeposition method // J. Centr. South Univ. Technol. – 2009. - Vol. 16. – P. 708-712.
17 R.K. Nekouci, F. Rashehi, A.A. Amadeh. Using design of experiments in synthesis of ultra-fine copper particles by electrolysis // Powder Technol. – 2013. - Vol. 237. – P. 165-171.
18 M.G. Pavlovie, Lj. Pavlovie, V. Maksimovie, N. Nikolie, K. Popov. Characterization and morphology of copper powder particles as a function of different electrolytic regimes // Int. J. Electrochem. Sci. – 2010. - Vol. 5. – P. 1862-1878.
19 M.Y. Wang, Z. Wang, Z.C. Guo. Preparation of electrolytic copper powders with high current efficiency enhanced by super gravity field and mechanism // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2010. - Vol. 20. – P.1154-1160.
20 Рыбалко Е.А. Электрохимическое получение ультрадисперсных многокомпонентных порошков в процессах утилизации медьсодержащих материалов: автореф. дис...канд.тех.наук. – Новочеркасск, 2013. - 16 с.

Новые фосфорсодержащие экстрагенты тяжелых металлов

Бишимбаева Г.К.[1,2], Налибаева А.М.[1], Сайдуллаева С.А.[2], Копбаева М.П.[2], Верхотурова С.И.[3], Гусарова Н.К.[3]

([1]Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского, г. Алматы, Казахстан, [2]ТОО «Институт высоких технологий» АО «НАК «Казатомпром», г. Алматы, Казахстан, [3]Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Россия)

Приведены результаты исследований по разработке удобных технологичных методов направленного синтеза новых функциональных фосфатов и фосфитов с фторалкильными и цианоэтильными группами и результаты изучения их экстракционных свойств в процессе экстракции урана из урансодержащих растворов

Ключевые слова: Органические фосфаты и фосфиты, экстрагенты, уран.

Введение

Органические фосфиты и фосфаты широко применяют в качестве комплексонов и экстрагентов при получении цветных металлов в гидрометаллургических процессах [1]. Так, на практике трибутилфосфат используется в гидрометаллургии для определения и для выделения тяжелых металлов (урана, молибдена и скандия) [2].

Природа заместителей в эфирах фосфорной кислоты существенно влияет на экстракционную способность реагента [3]. Введение в молекулы фосфатов и фосфитов функциональных групп (полифторалкильных, цианоэтильных и т.д.) повышает как эффективность их экстракционной активности, так и некоторые другие практически полезные свойства этих экстрагентов (селективность; экстракционная емкость по целевому компоненту; совместимость с разбавителями; легкость регенерации; химическая стойкость; негорючесть, коммерческая доступность). Например, наличие в молекуле экстрагентов полифтор-алкильных групп способствует повышению их негорючести, а также меняет гидрофильно-гидрофобный баланс экстрагентов (повышает их липофильность и гидрофобность), что способствует увеличению экстракционной активности за счет лучшей растворимости в углеводородных разбавителях [4]. Для фосфатов, содержащих цианогруппы, следует ожидать синергизм действия экстракционных свойств самих фосфатов, а также известных экстрагентов – цианидов [5]. Естественно предположить, что наличие в молекуле экстрагентов одновременно фосфатных, полифторалкильных и цианоэтильных групп усилит экстракционные свойства таких полифункциональных соединений и откроет удобный подход к созданию инновационных материалов.

В настоящей работе приведены результаты исследований по разработке удобных технологичных методов направленного синтеза новых функциональных фосфатов и фосфитов с фторалкильными, цианоэтильными группами и результаты изучения их экстракционных свойств в процессе экстракции урана из урансодержащих растворов.

Экспериментальная часть

Синтез бис(2,2,2-трифторэтил)(2-цианоэтил)фосфата. Бис(2,2,2-трифторэтил)(2-цианоэтил)фосфат получили с выходом 80% взаимодействием бис(2,2,2-трифторэтил)хлорфосфата с 3-гидроксипропанонитрилом в системе пиридин (Ру)/диэтиловый эфир (рисунок 1).

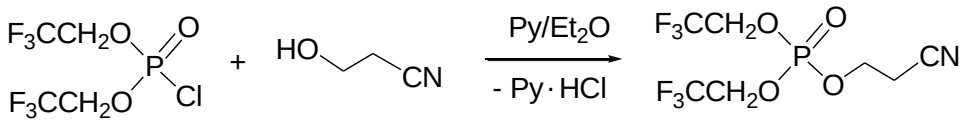


Рисунок 1 – Схема реакции бис(2,2,2-трифторэтил)хлорфосфата с 3-гидроксипропанонитрилом в системе Py/Et_2O

Исходный бис(2,2,2-трифторэтил)хлорфосфат получали из $POCl_3$ и 2,2,2-трифторэтанола в присутствии LiCl (рисунок 2).

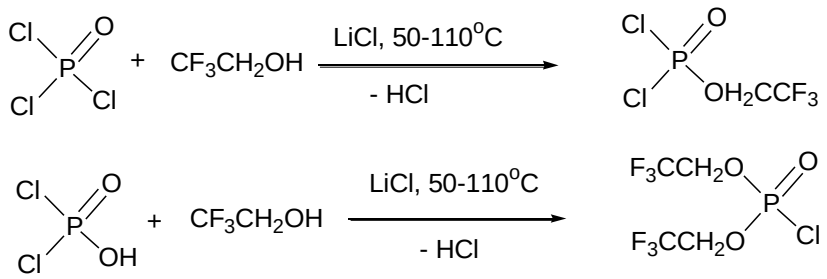


Рисунок 2 – Схема реакции $POCl_3$ и 2,2,2-трифторэтанола в присутствии LiCl

Синтез 5,5-Диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-1,3,2-диоксафосфоринана. 5,5-Диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-1,3,2-диоксафосфоринан получили с выходом 53% циклизацией 2,2-диметил-1,3-пропандиола с 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилдихлорфосфитом в присутствии пиридина (рисунок 3).

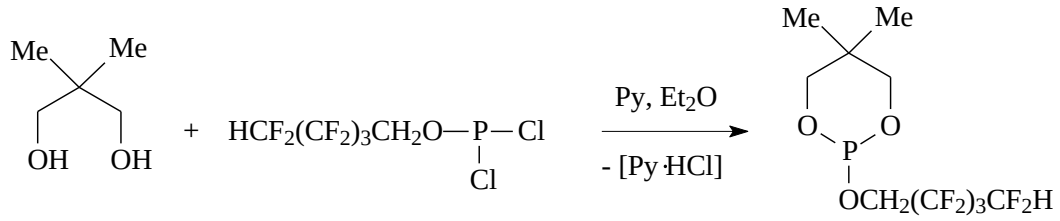


Рисунок 3 – Схема циклизации 2,2-диметил-1,3-пропандиола с 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилдихлорфосфитом в присутствии Py/Et_3O

Исходный 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилдихлорфосфит получали с выходом 49% путем реакции 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанола с трихлоридом фосфора в присутствии каталитических количеств триэтиламина (рисунок 4).

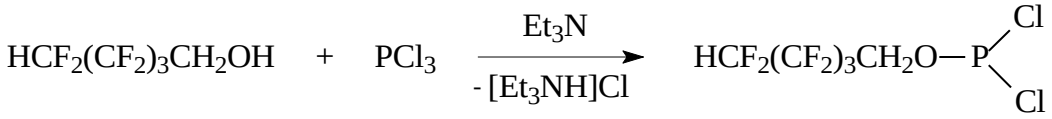


Рисунок 4 – Схема реакции 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанола с трихлоридом фосфора в присутствии Et_3N

Испытание синтезированных фосфатов и фосфитов на экстракционные свойства по отношению к урану.

Наработанные партии бис(2,2,2-трифторэтил)(2-цианоэтил)фосфата (экстрагент I) и 5,5-Диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-1,3,2-диоксафосфорина (экстрагент

II) успешно использованы в качестве экстрагентов в процессе экстракции урана из урансодержащих сернокислых и азотнокислых растворов в условиях заводской лаборатории.

На первом этапе работ готовили экстракционную смесь, в состав которой входили: разбавитель (топливо для реактивных двигателей) и экстрагенты с концентрацией в экстракционной смеси 7%.

Разбавитель применяют с целью увеличения скорости разделения фаз, стабилизации и предотвращения значительных потерь экстрагента, а также для увеличения текучести и уменьшения вязкости экстрагента.

На втором этапе работ приготовленную экстракционную смесь (разбавитель и экстрагент) добавляли в водные растворы сернокислого или азотнокислого товарного десорбата. Экстракцию урана проводили путем единовременного контакта органической и водной фаз при постоянном перемешивании на магнитной мешалке.

Экстракция урана из сернокислых и азотнокислых урансодержащих растворов бис(2,2,2-трифторэтил)(2-цианоэтил)фосфатом (I) проводилась в вышеуказанных условиях и показала, что экстрагент (I) плохо растворяется в дизельном топливе. В результате на конечном этапе экстракции были получены три фазы со следующим содержанием урана в них: нижняя фаза - экстрагент (*I*), содержание урана 49.7 г/дм^3 (в случае сернокислых растворов) или 63.9 г/дм^3 (при использовании азотнокислых растворов); средняя фаза - маточник экстракции, содержание урана 12.2 г/дм^3 (в случае сернокислых растворов) или 11.9 г/дм^3 (при использовании азотнокислых растворов); верхняя фаза - дизельное топливо, содержание урана 0.0 г/дм^3 (т.е.дизельное топливо в процессе экстракции участия не принимало). Извлечение урана экстрагентом (*I*) составило: 20.7% (из азотнокислого раствора) и 18.7% (из сернокислого раствора) (Таблица 1).

Экстракция урана 5,5-Диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-1,3,2-диоксафос-форинана (экстрагент II) на азотнокислом растворе. В результате экстракции на конечном этапе были получены две фазы со следующим содержанием урана в них: маточник экстракции, содержание урана 8.91 г/м^3, верхняя фаза - углеводородный разбавитель и экстрагент (II), содержание урана 21.1 г/дм^3 (таблица 1). Извлечение урана составило – 15.22 %. Органическая фаза изменила свою окраску с бесцветной на желтую, объем не изменился, граница фаз четкая, ярко выражена, эмульсии образования третьей фазы «бороды» не наблюдается.

Экстракция урана 5,5-Диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-1,3,2-диоксафос-форинана (экстрагент II) на сернокислом растворе. На конечном этапе в результате экстракции были получены две фазы со следующим содержанием урана в них: маточник экстракции, содержание урана 9.2 г/м^3, верхняя фаза - углеводородный разбавитель и экстрагент (II), содержание урана 17.31 г/дм^3 (таблица 1). В процессе экстракции произошло растворение УВР и умение объема органической фазы до 1.3 см^3, граница фаз четкая, ярко выражена, эмульсии образования третьей фазы «бороды» не наблюдается. В процессе экстракции объем органической фазы уменьшился на 43,48%. Извлечение урана составило – 9.43 %.

Таблица 1 – Результаты экстракции урана экстрагентом I и экстрагентом II

Экстагент (урансодержащий раствор)	Содержание в U, органической фазе, г/дм^3	Извлечение урана из раствора, %
Экстагент I (азотнокислый)	63.9	20.7
Экстагент I (сернокислый)	49.7	18.7
Экстагент II (азотнокислый)	21.1	15.22
Экстагент II (сернокислый)	17.31	9.43

Выводы

На основе доступных алкандиолов, фторированных спиртов, оксихлорида и трихлорида фосфора разработаны удобные методы синтеза с выходом (80% и 53%) новых представителей востребованных функциональных фосфатов и фосфитов с фторалкильными и цианоэтильными группами: бис(2,2,2-трифторэтил)(2-цианоэтил)фосфата (экстрагент I) и 5,5-Диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-1,3,2-диоксафосфоринана (экстрагент II).

Наработанные партии новых функциональных фосфатов и фосфитов успешно использованы в качестве экстрагентов в процессе экстракции урана из урансодержащих сернокислых и азотнокислых растворов. Результаты исследования показали, что экстрагенты I и II проявляют выраженные экстракционные свойства по отношению к урану и являются перспективными в качестве новых экстрагентов урана при условии подбора оптимальных условий проведения экстракции.

Источники

1 1 Free M.L. Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications / New York: John Wiley & Sons, Inc., 2013. - p. 444.
2 Douglas S.F. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants // Journal of Organometallic Chemistry. - 2005. - V. 690. - P. 2426-2438.
3 Меньшиков В.И., Воронова И.Ю., Пройдакова О.А., Малышева С.Ф., Иванова Н.И., Белогорлова Н.А., Гусарова Н.К., Трофимов Т. А. Концентрирование золота, серебра, палладия, платины и рутения фосфорорганическими экстрагентами // Журнал прикладной химии. - 2009. - Т. 82, № 2. - С. 189-195
4 Чмутова М.К. Куляко Ю. М., Литвина М. Н., Маликов Д. А., Мясоедов Б. Ф. Экстракция актиноидов и лантаноидов дифенил[дибутилкарбамоилметил] фосфиноксидом в отсутствие растворителя // Радиохимия. – 1998. - Т 40. -№ 3 - С. 241- 247.
5 Rubo A., Kellens R., Reddy J., Steier N., Hasenpusch W. Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry // Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000. - 344 p.

Влияние окислителей на извлечение урана из бедной руды

Валиев Х.Х.[1], Булаев А.Г.[1, 2], Бугубаева А.У.[1], Амандыкова А.Б.[1]
([1]Костанайский государственный университет им. А. Байтурсынова, г. Костанай, Казахстан, [2]ФИЦ Биотехнологии РАН, г. Москва, Россия)

Было изучено выщелачивание урана из бедной руды с помощью различных окислителей. Выщелачивание проводили с помощью растворов серной кислоты, а также окислителей: сульфата трехвалентного железа ($Fe_2(SO_4)_3$), персульфата аммония ($(NH_4)_2S_2O_8$) и перманганата калия ($KMnO_4$). Кроме этого, для выщелачивания использовали пробу кислой подотвальной воды, отобранную на месторождении урана, содержащие 6.86 г/л Fe^{3+}. Степень выщелачивания урана с помощью растворов серной кислоты без добавления окислителей не превышала 19.4%. Использование окислителей позволило повысить степень извлечения урана: в присутствии сульфата трехвалентного железа, персульфата аммония и перманганата калия удалось извлечь до 68, 95 и 69% урана соответственно. Степень извлечения урана при использовании подотвальной воды для выщелачивания была высокой и достигла 95%. Таким образом, результаты данной работы показывают, что не только реагенты-окислители, но и кислые сточные воды, формирующиеся в процессе спонтанного биоокисления сульфидных минералов, могут быть использованы для повышения степени извлечения урана из руд.

Ключевые слова: уран, выщелачивание, кислые сточные воды.

Разработка и внедрение эффективных методов переработки минерального сырья является одним из ключевых факторов, определяющих научный и технологический прогресс. Внедрение новых технологий для добычи минерального сырья является стратегически важной задачей для Республики Казахстан так ее минеральные ресурсы активно разрабатываются десятилетиями, а горно-металлургический комплекс (ГМК) является важнейшим сектором для ее экономики [1].

В последние десятилетия наблюдается тенденция снижения содержания металлов в добываемых рудах, что вынуждает перерабатывать забалансовые и бедные руды, а также отходы обогащения для добычи металлов [2, 3]. Все это приводит к повышению себестоимости добычи целевых компонентов, а также к росту объема отходов, которые образуются на предприятиях ГМК. Поэтому необходима разработка новых технологий, включая гидрометаллургические, которые позволят вовлекать в переработку бедное и забалансовое сырье [4].

Республика Казахстан – мировой лидер в производстве урана и обладает примерно 13% его мировых ресурсов [5]. Поэтому разработка технологий извлечения урана является важной для развития металлургии Республики. Так как состояние минерально-сырьевой базы вызывает необходимость перерабатывать руды с низким содержанием урана (десятые доли процента), большая часть урана извлекается из руд с использованием сернокислотного выщелачивания или выщелачивания с помощью растворов карбонатов [6–8]. Чтобы увеличить эффективность сернокислотного выщелачивания применяются различные окислители, такие как оксид марганца, хлорат натрия, пероксид водорода и трехвалентного железа, которые позволяют окислять четырехвалетный уран, содержащихся в таких минералах как уранинит (UO_2), до шестивалентного, что приводит к его растворению [7-9]. Уран из продуктивных растворов может быть извлечен с использованием ионообменных смол [10]. Использование окислителей позволяет интенсифицировать процесс сернокислотного выщелачивания, но при этом несколько усложняет и удорожает процесс извлечения урана, т.к. расход окислителей при выщелачивании урановых руд может быть весьма значительным, а их использование приводит к коррозии оборудования и требует соблюдения особых мер безопасности при транспортировке и хранении [6].

Биовыщелачивание с использованием ацидофильных микроорганизмов способных окислять двухвалентное железо, которое успешно применяется для переработки сульфидных руд и концентратов [11], является альтернативой использованию химических окислителей. Процесс биоокисления двухвалентного железа, которое часто содержится в урансодержащих рудах, позволяет получать выщелачивающие растворы с высоким содержанием ионов трехвалентного железа, которые взаимодействуют с минералами урана, окисляя U^{4+} до U^{6+} [6, 12]:

$$UO_2 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow UO_2SO_4 + 2FeSO_4 \quad (1)$$

Необходимо отметить, что процессы биоокисления сульфидных минералов зачастую происходят спонтанно на заброшенных месторождениях и в местах хранения отходов обогащения и металлургии из-за контакта сульфидных минералов, содержащихся в отвальных породах и отходах с водой и кислородом воздуха [13]. Такие процессы приводят к образованию кислых сточных вод, которые зачастую содержат достаточно высокие концентрации ионов железа и цветных металлов. В нашей предыдущей работе мы исследовали химический состав подотвальных вод и маточных растворов участка кучного выщелачивания руд месторождения «Восток» (Акмолинская область, Республика Казахстан). Кроме того, был исследован состав микробиоценозов этих растворов [14]. Было показано, что пробы растворов содержали от 1,3 до 9 г/л ионов Fe^{3+} и следовые количества ионов Fe^{2+}, pH растворов составлял от 1,17 до 2,18. Во всех пробах были обнаружены ацидофильные микроорганизмы различных групп. Таким образом, было показано, что в процессе кучного кислотного выщелачивания из-за спонтанных процессов биоокисления образуются растворы с высоким содержанием окислителя (иона трехвалентного железа), который может быть использован для выщелачивания различных металлов.

Целью данной работы было исследовать влияние различных окислителей (сульфат трехвалентного железа, персульфата аммония, перманганата калия) на сернокислотное выщелачивание урана из бедной руды месторождения «Восток». Кроме окислителей для выщелачивания использовали пробу кислой подотвальной воды, содержащую ионы железа и клетки микроорганизмов, отобранную на том же месторождении.

Для проведения эксперимента использовали руду крупностью –0,055 мм, содержащую 0,285% урана в виде уранинита. Плотность пульпы составила 25% (Т : Ж=1:4). Выщелачивание проводили на шейкере при 180 об/мин при температуре 28°С. Время выщелачивания составило от 4 до 16 часов. Выщелачивание проводили с помощью растворов серной кислоты с концентрацией от 10 до 30 г/л. В качестве окислителей использовали сульфат трехвалентного железа $Fe_2(SO_4)_3$, персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ и перманганат калия $KMnO_4$ в растворах с различной концентрацией.

Проба кислых подотвальных вод с pH около 1,5, которую использовали для выщелачивания, отобранная на месторождении «Восток», содержала 6,86 г/л Fe^{3+} и около 1×10^6 кл/мл бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Результаты выщелачивания с помощью растворов серной кислоты представлены в таблице 1. Несмотря на то, что концентрация серной кислоты была достаточно высокой (до 30 г/л), извлечение урана было достаточно низким и не превышало 19.4%. Расход серной кислоты был достаточно высоким и составил от 50 до 150 кг/т.

Таблица 1 – Результаты выщелачивания урана с помощью растворов серной кислоты

Концентрация H_2SO_4, г/л	10	15	20	25	30
Извлечение урана, %	1.5	1.9	9.9	17.9	19.4
Потребление H_2SO_4, кг/т	50	75	100	125	150

Таким образом, было показано, что выщелачивание с помощью растворов серной кислоты без внесения окислителей не позволило достигнуть высокой степени извлечения урана.

В экспериментах с окислителями концентрация серной кислоты составляла 20 г/л. Результаты экспериментов представлены на рисунках 1–3. Все использованные окислители позволили поднять степень извлечения урана по сравнению с кислотным выщелачиванием.

В экспериментах с сульфатом трехвалентного железа (1,16–5,8 г/л) повышение концентрации ионов трехвалентного железа приводило к повышению степени извлечения урана. Максимальная степень извлечения урана в раствор была максимальной (68%) при концентрации сульфата трехвалентного железа 5,8 г/л.

В экспериментах с персульфатом аммония (рисунок 2) в качестве окислителя его концентрация составила от 2,5 до 30 г/л. Было показано, что степень извлечения урана в раствор была максимальной (95,2%) в присутствии максимальной концентрации окислителя.

Результаты экспериментов по выщелачиванию урана перманганатом калия (в концентрации от 0,5 до 3 г/л) представлены на рисунке 3. Было установлено, что в присутствии 1,5-3,0 г/л перманганата калия степень выщелачивания урана составила от 64,0 до 69,6%.

Таким образом, персульфат аммония был наиболее эффективным для выщелачивания урана из руды.

Результаты выщелачивания с использованием пробы кислой подотвальной воды представлены на рисунке 4. Было показано, что степень извлечения урана была достаточно высокой и достигала 95%. При этом степень выщелачивания не изменялась значительно после 4 часов выщелачивания.

Таким образом, степень выщелачивания урана при использовании пробы кислой подотвальной воды такой же высокой, как и при использовании персульфата аммония в качестве окислителя. Поэтому было показано, что в качестве выщелачивающего раствора могут быть использованы кислые сточные воды, которые образуются в местах складирования отработанных рудных штабелей.

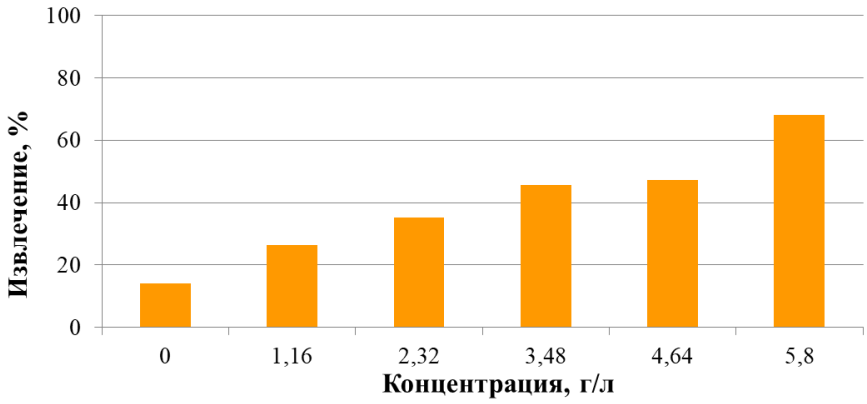


Рисунок 1 – Выщелачивание урана растворами $Fe_2(SO_4)_3$

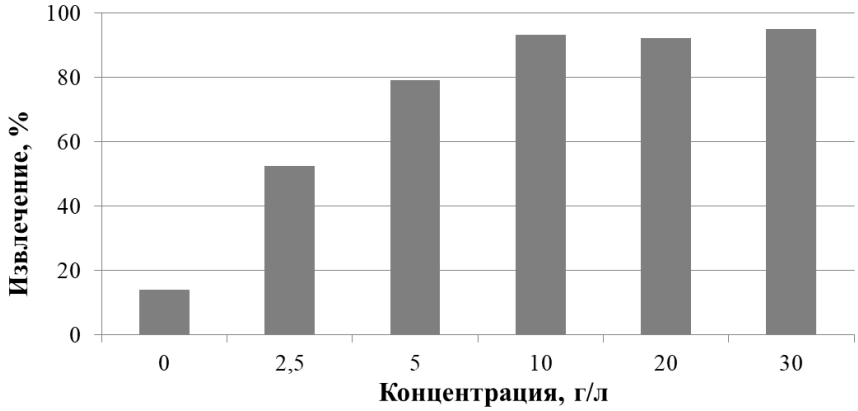


Рисунок 2 – Выщелачивание урана растворами $(NH_4)_2S_2O_8$

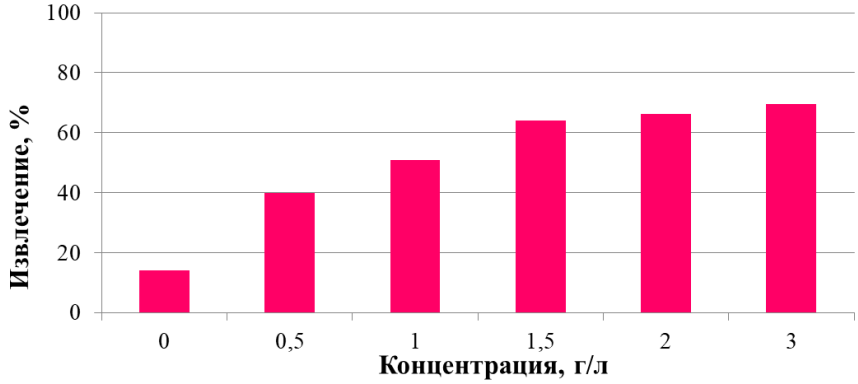


Рисунок 3 – Выщелачивание урана растворами $KMnO_4$

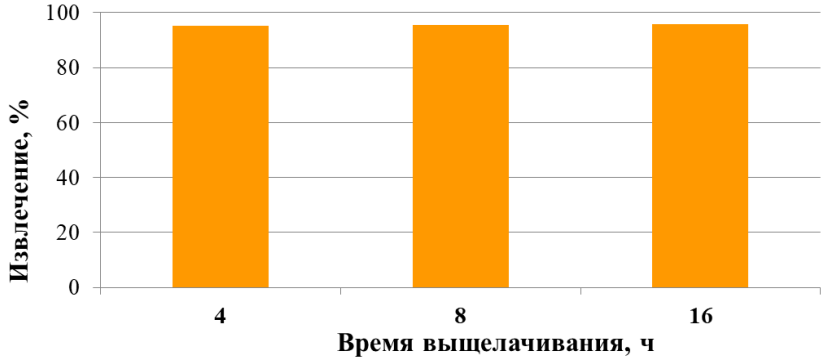


Рисунок 4 – Выщелачивание кислой подотвальной водой

Таким образом, в данной работе было показано, что степень выщелачивания урана из бедной руды повышалась в присутствии изученных окислителей по сравнению с сернокислыми растворами и зависела от их концентрации. Наиболее высокие степени выщелачивания урана были достигнуты в экспериментах с персульфатом аммония и пробой кислой подотвальной воды. Поэтому можно прийти к заключению, что для выщелачивания урана из бедных руд могут быть использованы не только реагенты-окислители, но и кислые сточные воды, которые образуются в результате спонтанных процессов биоокисления в местах складирования отходов обогащения и добычи. Применение кислых сточных вод для выщелачивания может быть перспективным подходом с экономической точки зрения, так как позволит избежать использования опасных и дорогостоящих реагентов-окислителей.

Источники

1 Медетбекова А.Д., Ишекенова М.Б. Горно-металлургическая промышленность Республики Казахстан: итоги 2016 года и оперативные данные за 2017 год // АО «Рейтинговое Агентство РФЦА».www.rfcaratings.kz.
2 Norgate T., Haque N., Koltun P. The impact of uranium ore grade on the greenhouse gas footprint of nuclear power // Journal of Cleaner Production. – 2014. – V. 84. – P. 360–367.
3 West J. Decreasing Metal Ore Grades: Are They Really Being Driven by the Depletion of High-Grade Deposits // Journal of Industrial Ecology. – 2011. – V. 15(2) . – P. 165–168.
4 Petersen J. Heap leaching as a key technology for recovery of values from low-grade ores – A brief overview // Hydrometallurgy. – 2016. – V. 165. – P. 206–212.
5 http://www.world-nuclear.org
6 Носков М.Д. Добыча урана методом скважинного подземного выщелачивания: учебное пособие. – Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2010. – 83 с.
7 Lunt D., Boshoff P., Boylett M., El-Ansary Z. Uranium extraction: the key process drivers // The J. of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2007. – V. 107. – P. 419–426.
8 Huang J., Li M., Zhang X., Huang C., Wu X. Extraction of uranium from tailings by sulfuric acid leaching with oxidants // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2017. – V. 69. – 012050.
9 Venter R,, Boylett M. The evaluation of various oxidants used in acid leaching of uranium // Hydrometallurgy Conference 2009, Southern African Inst. Mining and Metallurgy. – 2009. – P. 445–456.
10 Kolomiets D.N., Troshkina L.D., Sheremet’ev M.V., Konopleva L.V. Sorption of uranium from sulfuric acid leaching solutions by strongly basic anion exchangers // Russ. J. Appl. Chem. – 2016. – V. 78(5) . – P. 722–726.
11 Булаев А.Г., Першина Е.В., Украинцев И.В. Состояние развития современных биогидрометаллургических технологий и перспективы их использования в России // Цветные металлы. – 2016. – № 10 (886) . – С. 29–35.
12 Abhilash, Pandey B.D. Microbially Assisted Leaching of Uranium - A Review // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal. – 2013. – V. 34(2) . – P. 81–113.
13 Булаев А.Г., Пименов Н.В. Биотехнологические методы очистки сточных вод цветной металлургии // Биотехнология. – 2015. – № 3. – С. 8–29.
14 Валиев Х.Х., Жарлыгасов Ж.Б., Амандыкова А.Б., Бугубаева А.У. Аборигенная микробиота уранового месторождения «Восток» // ISSN 2218-5194, «Известия» ТулГУ, выпуск 3, 2018 стр. 18-27.

Оптимизация сернокислотного метода переработки сподуменового сырья для получения карбоната лития аккумуляторного сорта

Жанабаева А.К.[1], Налибаева А.М.[1], Бишимбаева Г.К.[1,2], Жумабаева Д.С.[1], Абдикалыков Е.Н.[1]

([1]Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского, г. Алматы, Казахстан, [2]ТОО «Институт высоких технологий» АО «НАК «Казатомпром», г. Алматы, Казахстан

Представлены результаты исследований по оптимизации сернокислотной технологии переработки сподуменовых концентратов на карбонат лития и повышению его качества до уровня требований к аккумуляторному сорту. Отработана и уточнена технологическая схема получения карбоната лития из сподуменового сырья Восточного Казахстана.

Ключевые слова: карбонат лития, сернокислотный метод, сподуменовый концентрат.

Литий считается ключевым, стратегическим материалом в экономике экологически чистых технологий, который подпитывается достижениями в области электромобилей, хранения энергии и электроники. Он считается самым перспективным анодом для батарей следующего поколения из-за его высокой плотности энергии 3840 мАч/г. В настоящее время на фоне грядущего истощения запасов углеводородного сырья и глобальных экологических проблем литий по своему значению рассматривается, как «новая нефть». Спрос на литий продолжает постоянно расти. Причиной этого является все более расширяющийся сектор производства литий-ионных батарей, которые используются не только в гаджетах, но и во все возрастающем в мире производстве электромобилей в автомобильной промышленности, а также в зарождающемся секторе хранения электроэнергии. Всплеск на рынке электромобилей вызвал конкуренцию с производителями ноутбуков и смартфонов за сырье для литий-ионных батарей.

Стекольная и керамическая отрасли промышленности - крупнейшие потребители лития, приблизительно 31% полного потребления, далее следуют аккумуляторные батареи - 30% (по сравнению с 6% в 2000 году). Крупные автомобилестроители предсказывают, что сектор гибридных и полных электромобилей будет устойчиво расти и достигнет доли на рынке автомобилей в 10-30% к 2020 году. В результате спрос на литий вырастет на 100-200% за этот же период времени. В дополнение к устойчивому росту в секторе батарей и электрических транспортных средств, все другие области применения лития, как ожидают, также будут расширяться в соответствии с экономическим ростом в мире в целом. Карбонат лития является основным соединением, используемым для получения литиевых материалов при изготовлении батарей для мобильных телефонов, планшетов и ноутбуков, а также электромобилей

Мировой спрос на соединения лития в 2015 году превысил 150 тыс. тонн в пересчете на карбонат лития, к 2020 году, как ожидается, он вырастет до 300–320 тыс. тонн, а к 2025 году — до 550 тыс. тонн.

Разработчики электромобилей ищут более разнообразные и специализированные источники карбоната лития. Литиевые батареи требуют очень высокой чистоты литиевого карбоната (более чем 99,5%). В этой связи в настоящее время растет интерес к освоению запасов лития, сосредоточенных в пегматитовых месторождениях сподумена – основного литийсодержащего минерала, пригодного для промышленной переработки.

Казахстан имеет большие запасы различных редкоземельных металлов и сопутствующего им лития, в основном сосредоточенные в Восточном Казахстане.

Целесообразность разведки и промышленного освоения месторождений лития в Восточно-Казахстанской области показывает предварительная оценка запасов оставшихся руд, содержащих окись лития, месторождений Бакенное, Верхне-Баймурзинское и Ахметкино. Как перспективное следует рассматривать месторождение Ахметкино, разведанные запасы которого утверждены и содержат более 23 тыс. т оксида лития и другие полезные компоненты. Подтвержденные запасы лития в недрах зарубежных стран по данным Геологической службы США (USGS) на начало 2013 г. показывают, что даже по предварительным данным разведанных запасов Казахстан входит в десятку мировых лидеров.

Казахстан имеет достаточные возможности для реализации полного цикла производства лития в течение следующих 10-15 лет. Производство полного цикла подразумевает под собой весь процесс от добычи руды до создания аккумуляторных батарей. Основываясь на благоприятной ценовой конъюнктуре и значительном увеличении спроса, литий может стать одним из катализаторов роста экономики страны в долгосрочной перспективе. Впоследствии это поспособствует развитию автомобильной и электротехнической индустрий.

Для получения карбоната лития с содержанием основного вещества более 99% проводят дополнительные технологические операции очистки карбоната лития технического сорта. Основными примесями, присутствующими в техническом карбонате лития, являются щелочные и щелочноземельные металлы, сульфат-ион. Известны ряд способов, позволяющих снизить содержание щелочных и щелочноземельных металлов в карбонате лития.

Целью настоящей работы являлось оптимизация сернокислотного метода переработки сподуменового концентрата из руд месторождений лития Восточного Казахстана с получением карбоната лития аккумуляторного сорта с его содержанием не ниже 99,5%.

В настоящее время потребность в высокочистом карбонате лития для производства аккумуляторов постоянно возрастает [1,2]. Для получения карбоната лития с содержанием основного вещества более 99% проводят дополнительные операции очистки карбоната лития технического сорта. Основными примесями, присутствующими в техническом карбонате лития, являются натрий, калий, кальций, сульфат-ион.

Сернокислотный метод включает декрипитацию сырья сподумена при температуре 1100°С, что обеспечивает перенос сподумена в β-модификацию и последующую обработку этих сред с серной кислотой при температуре 250-300 ° С для получения сульфата лития.

$$\alpha\text{-Li (Na) Al [Si}_2\text{O}_6\text{]} \rightarrow \beta\text{-Li (Na) [AlSi}_2\text{O}_6\text{]} \quad (1)$$

$$\text{Li [AlSi}_2\text{O}_6\text{]} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H[AlSi}_2\text{O}_6\text{]} \quad (2)$$

Обработка последнего раствором кальцинированной соды позволяет получить карбонат лития в качестве конечного продукта. Ввиду низкого содержаний лития в растворе после выщелачивания сульфатной массы, сернокислотная технология получения карбоната лития приводит к образованию большого количества жидких отходов. С целью повышения качества карбоната лития до требований к уровню аккумуляторного сорта и снижения образования жидких отходов были введены и опробированы дополнительные технологические операции концентрирования продуктивного раствора на обратноосмотических мембранах после его нейтрализации до pH=7 и очистки осажденного карбоната лития методом карбонизации – декарбонизации. Реакция взаимодействия карбоната лития с углекислотой (H_2CO_3),

носит обратимый характер и протекает в прямом направлении при комнатной температуре и в обратном направлении вблизи температуры кипения.

$$Li_2CO_3 + H_2O + CO_2 \leftrightarrow 2LiHCO_3 \quad (3)$$

Такой обратимый эффект реакции позволяет реализовать эффективную очистку карбоната лития от примесей натрия и калия.

В результате проведенных исследований сернокислотная технология получения карбоната лития из сподуменового сырья Огневского месторождения Восточного Казахстана была улучшена и отработана в лабораторном масштабе в НЦ АО «Ульбинский Металлургический Завод» (АО «УМЗ»), технологическая схема которой приведена на рисунке 1.

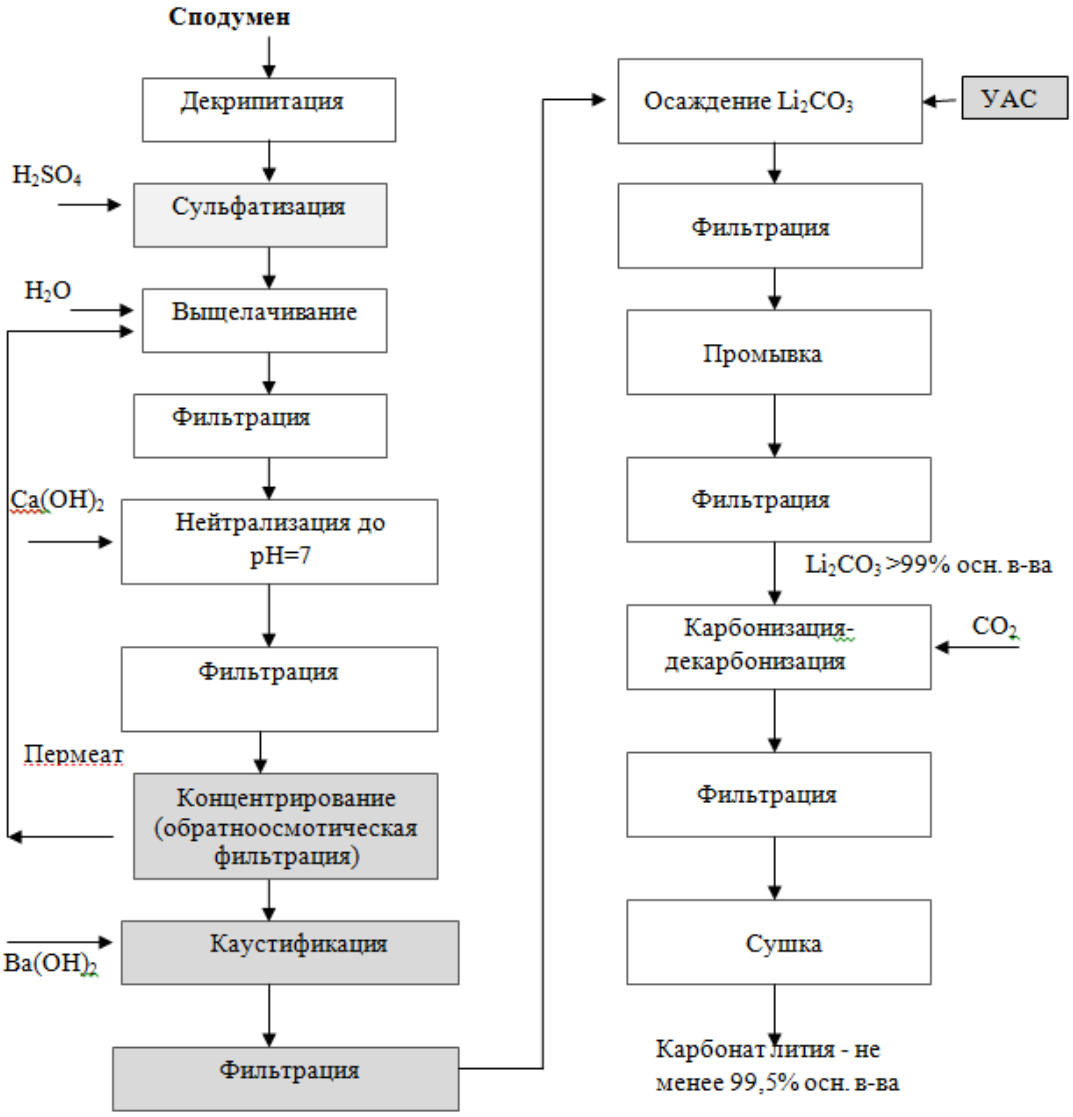


Рисунок 1 – Оптимизированная технологическая схема получения карбоната лития из отечественного сподуменового сырья

Как видно из рисунка 1, оптимизация технологической схемы состояла в исключении ряда операций - гидролитической очистки и концентрирования раствора сульфата лития методом упарки; введении операции фильтрации раствора сульфата

лития методом обратного осмоса. В ходе испытания технологии отработан способ сокращения жидких отходов путем сгущения - концентрирования раствора сульфата лития методом обратного осмоса, опробована и отработана технология доочистки технического карбоната лития метод карбонизации-декарбонизации до уровня требований к аккумуляторному сорту 99,5 % карбоната лития.

Приведенный в таблице 1 химический состав карбоната лития, полученного по отработанной технологии (столбец 3), показывает соответствие его качества требованиям уровня аккумуляторного сорта (столбец 4).

Таблица 1 – Химический состав карбоната лития

Состав	Карбонат лития технический,	Карбонат лития аккумуляторного сорта (Казахстан)	Карбонат лития аккумуляторного сорта (США)
1	2	3	4
$Li_2CO_{3,\ \%}$	92,1	99,5	99,5
Na, ppm	100	100	250
Mg, ppm	610	14	100
Al, ppm	10	10	50
K, ppm	<10	<10	10
Ca, ppm	1500	45	50
Fe, ppm	40	20	20

В результате проведенных технологических исследований переработано 72,3 кг руды с суммарным содержанием лития 511 г. Получено 2,21 кг карбоната лития, что составляет 398 г в пересчете на содержащийся в нем литий. Фактически, извлечение лития составило 77.9%. При этом, основные потери лития наблюдались в маточных растворах на операции осаждения карбоната лития (52 г или 10,2%) и на операции перечистки (46 г или 9%), остальные 2.9% приходятся на потери лития вместе с твердыми отходами.

Выводы

Таким образом, с целью повышения извлечения и качества карбоната лития технологические решения по оптимизации сернокислотного метода получения карбоната лития из сподуменового сырья позволяют достичь 93,1% извлечения. Полученный по данному способу очистки карбонат лития содержит 99,5 % масс основного вещества. Полученный по отработанной технологии карбонат лития соответствует по своим характеристикам карбонату лития аккумуляторного сорта.

Источники

1 Tarascon, J.M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries/ J.M.Tarascon, M. Armand // Nature. - 2001. - № 414. - P. 359-367

2 T. B. Reddy, “An introduction to secondary batteries”, in Linden’s Handbook of Batteries, 4th Ed., T. B. Reddy and D. Linden, Eds., Chap. 15, McGraw Hill, New York. - 2011.

Вклад химико-аналитической лаборатории Филиала РГП «НЦ КМПС РК» «ВНИИцветмет» в обеспечение контроля технологий обогащения и металлургической переработки минерального и техногенного сырья

Жарликов М.С.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск, Казахстан)

В данном докладе изложены основные направления деятельности химико-аналитической лаборатории Филиала РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет»

Ключевые слова: химико-аналитическая лаборатория, аналитика, анализируемый объект, методика, стандартный образец, определяемый элемент.

В числе первых научных подразделений института (ВНИИцветмет) была создана аналитическая служба. Согласно приказу № 14 от 27.10.50 г. по Алтайскому филиалу Государственного научно-исследовательского института цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ», датой создания аналитической лаборатории является **16 ноября 1951 года**.

С первых дней организации аналитическая лаборатория решала сервисные задачи – аналитики должны были определять более 50 элементов периодической системы в широком интервале содержаний в рудном и нерудном сырье, промпродуктах обогащения и концентратах, контролировать состав полупродуктов металлургического передела, оценивать качество металлов и неметаллов, сплавов, химических соединений и отходов производства, не только для обеспечения исследований технологических лабораторий института, но и для предприятий быстро развивающейся цветной металлургии СССР.

Разнообразие анализируемых объектов, а также требования, предъявляемые к метрологическим характеристикам, экспрессности и доступности, вызвали необходимость выбора оптимальных схем анализа, разработки новых и совершенствования существующих методик, нередко в новом приборном воплощении.

Результатом усилий аналитиков явилось создание методической базы для контроля процессов обогащения полиметаллических руд и производства тяжелых цветных и редких металлов (свинца, цинка, кадмия, индия, таллия и др.), в том числе металлов высокой чистоты, сплавов.

Разработка методик анализов и их внедрение проводились одновременно с созданием принципиально новых технологий в обогащении и металлургии, ввода в действие новых предприятий.

В сложных экономических условиях 90-х лаборатория сохранила статус арбитражной и продолжила выполнять контрольные, аттестационные, арбитражные, сертификационные анализы для многих сторонних предприятий и организаций; разрабатывать, готовить к метрологической аттестации и внедрять новые, совершенствовать существующие методики анализа; разрабатывать нормативную документацию (межгосударственные, государственные стандарты и др.).

В этот же период существенно изменился круг анализируемых объектов. Кроме традиционных продуктов свинцово-цинкового производства стали анализироваться марганцовые, хромовые, никелевые, молибденовые, флюоритовые, фосфоритовые, титансодержащие, железные, редкоземельные руды и продукты их переработки, нерудное сырьё, почвы, подземные, поверхностные и сточные воды.

На данном этапе химико-аналитическая лаборатория продолжает расширять круг анализируемых объектов (молибден-вольфрамовые и вольфрамсодержащие руды и

продукты их обогащения и переработки, продукты медного производства, железорудные окатыши, известняк, шлиховое золото, сплав Доре, катодный осадок, уголь, зола и др.); осваивать новые методики анализа (определение цианидов и роданидов в растворах, определение никеля, молибдена, фтора, хлора, серы, углерода, олова и двухвалентного железа в рудах, растворах, продуктах обогащения и переработки); разрабатывать, готовить к метрологической аттестации и внедрять новые, совершенствовать существующие методики (фотометрическое и титриметрическое определение мышьяка и ванадия, серы и углерода с применением инструментальных методов); разрабатывать нормативную документацию (межгосударственные, государственные стандарты и стандарты предприятий); адаптировать новое оборудование к анализу конкретных объектов.

Совместно с лабораторией стандартизации и метрологии проводятся работы по аттестации стандартных образцов различных категорий. Также для собственных нужд, проводятся работы по изготовлению и аттестации стандартных образцов различного состава.

В последние годы, в связи с отсутствием в Республике Казахстан единых нормативных документов на методы анализа многих продуктов процесса обогащения и металлургической переработки, и как следствие возникновение спорных ситуаций между субъектами осуществляющими добычу и переработку, усилена работа по разработке и регистрации универсальных методик выполнения измерений. После проведения исследований и установления оптимальных параметров процесса Филиалом РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет» были разработаны и зарегистрированы в реестр ГСИ РК универсальные методики с расширенными интервалами определений массовых долей элементов, которые подходят для материалов различных предприятий: «Методика выполнения измерений массовой доли золота и серебра в ионообменных смолах пробирно-гравиметрическим методом» № KZ.07.00.03286-2016 от 06.01.2016 г., «Методика выполнения измерений массовой доли золота и серебра в рудах, продуктах их обогащения и металлургической переработки пробирно-гравиметрическим методом» № KZ.07.00.03486-2017 от 17.02.2017 г., «Методика выполнения измерений массовой доли диоксида кремния в рудах, продуктах их обогащения и металлургической переработки гравиметрическим методом» № KZ.07.00.03487-2017 от 17.02.2017 г., «Методики выполнения измерений массовой доли свинца, цинка, меди и железа в рудах, продуктах их обогащения и металлургической переработки титриметрическими методами» № KZ.07.00.03680-2018 от 14.06.2018 г., «Методика выполнения измерений массовой доли золота и серебра в углях активированных золотосодержащих пробирно-гравиметрическим методом» № KZ.07.00.03692-2018 от 28.06.2018 г..

Данные методики внедрены в практику работы лаборатории, следующим этапом планируется их перевод в стандарты Республики Казахстан (СТ РК) и регистрация в реестре Российской Федерации, а также перевод в категорию межгосударственных стандартов (ГОСТ).

На основе методики «Методика выполнения измерений массовой доли золота и серебра в ионообменных смолах пробирно-гравиметрическим методом» № KZ.07.00.03286-2016 от 06.01.2016 г., разработан и введён в действие 01.01.19 г. национальный стандарт Республики Казахстан – СТ РК 3071-2017 «Смолы ионообменные. Пробирно-гравиметрический метод определения золота и серебра».

Проводятся методические и научно-исследовательские работы по расширению возможностей электрохимических методов, обеспечению многокомпонентности анализа, разработки экспрессных и ускоренных методик, освоению анализа новых объектов.

Несмотря на длительность проведения аналитических работ и их высокую стоимость по сравнению с инструментальными методами, методы классического

химического анализа, благодаря их высокой точности, остаются востребованными в качестве контрольных и арбитражных.

Химико-аналитическая лаборатория института осуществляет аналитическое сопровождение научно-исследовательских работ технологических лабораторий института и, как и прежде, выполняет контрольно-арбитражные функции для предприятий свинцово-цинковой, медной, золотодобывающей промышленности и геологических организаций Республики Казахстан и стран СНГ, а также для государственных органов. На сегодняшний день лаборатория оснащена современным оборудованием и располагает квалифицированными кадрами. Сохраняя лучшие традиции, накопленные за долгие годы – объективность, высокий профессиональный уровень, творческий подход к решению поставленных задач, химико-аналитическая лаборатория имеет хорошие перспективы на будущее.

Источники

1 Институту «ВНИИцветмет» - 60 лет /Н.Н. Ушаков, Н.М. Ни. – 60 лет институту «ВНИИцветмет»: сб. науч. тр. /ВНИИцветмет. – Усть-Каменогорск, 2010. – 206 с.
2 Аналитической службе ВНИИцветмета - 60 лет /Л.Е. Вохрышева, Н.Г. Пелевина. – 60 лет институту «ВНИИцветмет»: сб. науч. тр. /ВНИИцветмет. – Усть-Каменогорск, 2010. – 206 с.
3 Аналитическая служба института: некоторые итоги и перспективы / Л.Е. Вохрышева, Т.И. Трещеткина. – Повышение технического уровня горно-металлургических предприятий Казахстана: сб. науч. тр. /ВНИИцветмет. – Усть-Каменогорск, 2000. – 310 с.
4 Химико-аналитической лаборатории института «ВНИИцветмет» - 65 лет / М.С. Жарликов. – Интеграция науки и производства в горно-металлургической промышленности: сб. науч. тр. /ВНИИцветмет. – Усть-Каменогорск, 2016. – 174 с.

Экспертная оценка технологических схем производства цветных металлов на металлургических предприятиях Казахстана

Кажикенова С.Ш.
(Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан)

В результате проведенных исследований сложных технологических систем с точки зрения энтропийно-информационных закономерностей нами предложены расчетные формулы, устанавливающие единый критерий комплексной неопределенности и завершенности рассматриваемых химико-металлургических процессов или качества передельных продуктов.

Ключевые слова: технологическая система, качество продукта, информация.

Принятая правительством Республики Казахстан стратегия индустриально-инновационного развития промышленного комплекса страны направлена в первую очередь на развитие наукоемкой, высококачественной, конкурентоспособной продукции. В этой связи нами предложен комплекс теоретических исследований энтропийно-информационных закономерностей технологических систем, результаты которых положены в основу разработки методов вскрытия причинно-следственных связей в химико-металлургических процессах. С этой целью предпринят анализ ряда процессов в металлургии цветных металлов на примере технологических операций Жезказганского (ЖГМК), Балхашского (БГМК) медеплавильных комбинатов, Усть-Каменогорского (УКСЗ), Шымкентского (ШСЗ) свинцовых заводов. При этом широко использовались различные методы исследования, в которых в равной степени учитывалась как строго детерминированная, так и случайная природа изучаемых процессов. В результате удалось найти единый критерий комплексной неопределенности всей группы процессов и связанный с этим критерием показатель комплексной завершенности данных процессов. Оба они непосредственно следуют из информационной энтропии Шеннона и допускают как раздельную, так и комплексную оценку неопределенности и завершенности рассматриваемых процессов или качества продуктов. В основу информационного анализа положено сопоставление структуры самоорганизующейся абстрактной иерархической системы по ее детерминированной, то есть информационной составляющей, с практической детерминацией технологических переделов по качеству промежуточного и конечного продуктов по мере перехода целевого компонента из сырья в товарный вид [1].
Для энтропийно-информационных характеристик любых объектов широко используется статистическая формула Шеннона [2]:

$$H = -\sum_{i=1}^{N} p_i \log_2 p_i \,, \tag{1}$$

где p_i – вероятность обнаружения какого-либо элемента системы в их множестве N, причем выполнено условие $\sum_{i=1}^{N} p_i = 1$, H - информационная энтропия Шеннона.

До опубликования созданной К.Шенноном теории Р.Хартли предложил определять количество максимальной информации по формуле [2]:

$$H_{n(\max)} = \log N_n = \log N_0^{k^n} = k^n \log N_0 , \tag{2}$$

где n – число уровней; k – длина кода элементов системы, $H_{n(\max)}$ - максимальное значение энтропии на n-ом уровне, N_0 -число элементов на нулевом уровне системы; N_n - число элементов на n-ом уровне системы.

В рассматриваемой нами технологической схеме $k = 2$ есть выборка из множества элементов – элемент и не элемент (в нашем случае медь или свинец и все остальные элементы в совокупности). Тогда (2) примет вид:

$$H_{n(\max)} = 2^n \log N_0 = 2^n \log_2 2 = 2^n. \quad (3)$$

Нами рассчитаны степени детерминации $d_{\sum n}$ и неустранимой стохастичности $h_{\sum n}$ технологической системы:

$$d_{\sum_n} = \frac{I_{\sum_n}(d)}{H_{\sum_{n(\max)}}}, \qquad h_{\sum_n} = \frac{I_{\sum_n}(h)}{H_{\sum_{n(\max)}}},$$

где $H_{\sum_{n(\max)}}$ – системная максимальная информация; $I_{\sum_n}(d)$–системная детерминированная составляющая, $I_{\sum_n}(h)$ – системная стохастическая составляющая,

Ранее нами было доказано [3], что детерминированная $I_n(d)$ и системная $I_{\sum_n}(d)$ составляющие информации определяются равенствами:

$$I_n(d) = 2^n\left[1 - \frac{1}{(n+1)!}\right] \text{ бит/эл.}, \quad I_{\sum_n}(d) = \sum_{i=0}^{n} 2^i\left[1 - \frac{1}{(i+1)!}\right] \text{ бит/эл.},$$

Результаты расчета по предлагаемой модели информационно-энтропийных характеристик технологических переделов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Расчетные информационно-энтропийные характеристики технологических переделов в иерархической системе для $k, N_0 = 2$

n	$I_n(d)$ бит/эл.	$H_{n(\max)}$ бит/эл.	$d_n = \frac{I_n(d)}{H_{n(\max)}}$	$I_{\sum_n}(d)$ бит/эл.	$H_{\sum_{n(\max)}}$ бит/эл.	$d_{\sum_n} = \frac{I_{\sum_n}(d)}{H_{\sum_{n(\max)}}}$
0	0	1,0	0	0	1,0	0
1	1,00	2,0	0,50	1,00	3,0	0,33
2	3,33	4,0	0,83	4,33	7,0	0,62
3	7,67	8,0	0,96	12,0	15,0	0,80
4	15,9	16,0	0,99	27,9	31,0	0,90
5	32,0	32,0	1,0	59,8	63,0	0,95
6	64,0	64,0	1,0	124,0	127,0	0,98
7	128,0	128,0	1,0	252,0	255,0	0,99
8	256,0	256,0	1,0	508,0	511,0	0,99
9	512,0	512,0	1,0	1020,0	1023,0	0,998
10	1024,0	1024,0	1,0	2044,0	2047,0	0,999

Рассмотрим применение данной формулы для оценки неопределенности качества продукта или технологического передела через неопределенность главного элемента системы. В качестве вероятности обнаружения главного элемента технологической системы можно в первом приближении принять его содержание в продукте или извлечение в продукт, выраженное в долях единицы. Оба этих показателя – содержание и извлечение, могут быть в равной степени использованы для оценки неопределенности качества продукта или технологической операции. Тогда применительно к единственному контролируемому элементу системы обычные математические расчеты для выражения информационной неопределенности сводятся к следующему. Если p – вероятность обнаружения в продукте или перехода при извлечении контролируемого элемента, то неопределенность каждого из этих событий равна $\frac{1}{p}$. В нашем варианте оценки неопределенности поведения только одного элемента системы эта неопределенность выразится формулой [5]:

$$H = \log_2 \frac{1}{p} = -\log_2 p = -\frac{\ln p}{\ln 2}. \quad (4)$$

Принципиально важным преимуществом информационной оценки качества продуктов или технологических операций является то, что предлагаемый показатель H_n можно суммировать. Следовательно, технологическую неопределенность различных операций можно выразить комплексным показателем неопределенности:

$$H_k = \sum_{i=1}^{n} H_i, \text{ бит.}$$

Получив характеристику комплексной неопределенности H_k можно с помощью обращенной формулы (4) найти соответствующую ей характеристику комплексной определенности технологической схемы [4]:

$$p_k = \exp(-H_k \ln 2) = 2^{-H_k}, \text{ доли единицы (д.е.).} \quad (5)$$

Рассмотрим применение данной формулы для оценки качества продукта или технологического передела через неопределенность главного элемента системы. В качестве вероятности обнаружения главного элемента технологической системы можно принять его содержание в продукте, выраженное в долях единицы. В сравнении справочных данных (таблица 2) технологической организации производства меди на БГМК с новой моделью (таблица 1, $d_{\sum_n}$) выявляется корреляция $(R = 0{,}942072)$, на ЖГМК (таблица 3) корреляция составляет $(R = 0{,}978691)$, производства свинца плавкой в жидкой ванне (таблица 4) выявляется корреляция $(R = 0{,}990206)$, на УКЗС (таблица 5) выявляется адекватная корреляция $(R = 0{,}990849)$. Сопоставление расчетных данных по новой модели (таблица 1) с практическими данными технологии производства цветных металлов на примере меди проиллюстрируем графически в координатах n, d в соответствии с рисунком 1, производства на примере свинца в соответствии с рисунком 2.

Таблица 2 – Информационная оценка технологических переделов медеплавильного производства на БГМК (плавка в жидкой ванне)

Технологические переделы	Показатели содержания α		Показатели извлечения b		$H_{\alpha\beta}$	$p_{\alpha\beta}$
	a	H_α,бит	b	H_β,бит		
Добыча	0,0100	6,6439	0,0100	6,6439	13,2878	0,0001
Обогащение	0,2050	2,2863	0,9500	0,0740	2,3603	0,1948
Плавка	0,3750	1,4150	0,9660	0,0499	1,4649	0,3623
Конвертирование	0,9850	0,0218	0,9435	0,0839	0,1057	0,9294
Огневое рафинирование	0,9920	0,0116	0,9870	0,0189	0,0305	0,9791
Электролитическое рафинирование	0,9999	0,0001	0,9999	0,0001	0,0002	0,9998
H_k, бит	-	10,3787	-	6,8707	17,2494	-
p_k, д.е.	0,0008	-	0,8545	-	-	$6{,}4181 \cdot 10^{-6}$

Таблица 3 – Информационная оценка технологических переделов медеплавильного производства на ЖГМК (электроплавка)

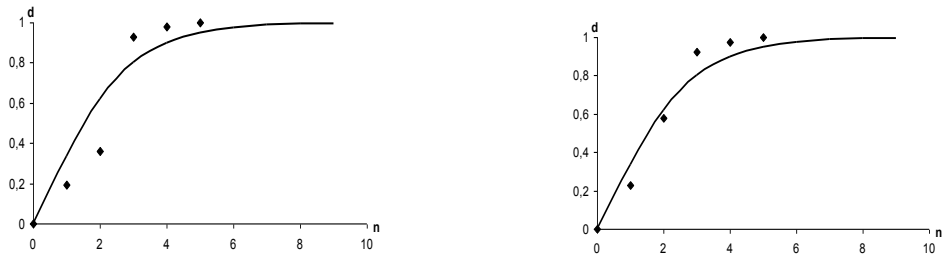
Технологические переделы	Показатели содержания α		Показатели извлечения b		$H_{\alpha\beta}$	$p_{\alpha\beta}$
	a	H_α,бит	b	H_β,бит		
Добыча	0,0100	6,6439	0,0100	6,6439	13,2878	0,0001
Обогащение	0,2400	2,0589	0,9610	0,0574	2,1163	0,2306
Плавка	0,5950	0,7490	0,9730	0,0395	0,7885	0,5789
Конвертирование	0,9750	0,0365	0,9470	0,0786	0,1151	0,9233
Огневое рафинирование	0,9930	0,0101	0,9810	0,0277	0,0378	0,9741
Электролитическое рафинирование	0,9999	0,0001	0,9999	0,0001	0,0002	0,9998
H_k, бит	-	9,4985	-	6,8472	16,3457	-
p_k, д.е.	0,0014	-	0,8686	-	-	$1{,}2007 \cdot 10^{-5}$

Таблица 4 – Информационная оценка технологических переделов производства свинца на ШСЗ (плавка в жидкой ванне)

Технологические переделы	Показатели содержания α		Показатели извлечения b		$H_{\alpha\beta}$	$p_{\alpha\beta}$
	a	H_α,бит	b	H_β,бит		
Добыча	0,0200	5,6439	0,0008	10,2877	15,9316	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
Обогащение	0,3500	1,5146	0,9250	0,1125	1,6271	0,3238
Плавка	0,6425	0,6382	0,9540	0,0680	0,7062	0,6129
Конвертирование	0,9230	0,1156	0,9625	0,0551	0,1707	0,8884
Огневое рафинирование	0,9812	0,0274	0,9815	0,0269	0,0543	0,9631
Электролитическое рафинирование	0,9999	0,0001	0,9999	0,0001	0,0002	0,9998
H_k, бит	-	7,9398	-	10,5503	18,4901	-
p_k, д.е.	0,0041	-	0,0007	-	-	$2{,}7159 \cdot 10^{-6}$

Таблица 5 – Информационная оценка технологических переделов производства свинца на УКСЗ (КИВЦЭТ)

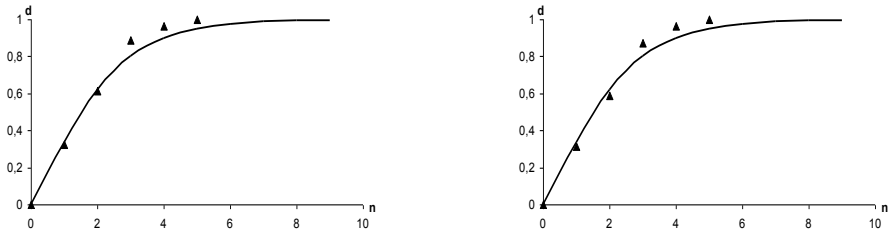
Технологические переделы	Показатели содержания α		Показатели извлечения b		$H_{\alpha\beta}$	$p_{\alpha\beta}$
	a	H_α,бит	b	H_β,бит		
Добыча	0,0200	5,6439	0,0008	10,2877	15,9316	$1{,}6\cdot10^{-5}$
Обогащение	0,3450	1,5353	0,9090	0,1377	1,6730	0,3136
Плавка	0,6215	0,6862	0,9440	0,0831	0,7693	0,5867
Конвертирование	0,9000	0,1520	0,9725	0,0402	0,1922	0,8753
Огневое рафинирование	0,9893	0,0155	0,9745	0,0373	0,0528	0,9641
Электролитическое рафинирование	0,9999	0,0001	0,9999	0,0001	0,0002	0,9998
H_k, бит	-	8,0330	-	10,5861	18,6191	-
p_k, д.е.	0,0038	-	0,0007	-	-	$2{,}4835\cdot10^{-6}$



а) БГМК б) ЖГМК

n – номер уровня, d – детерминация, точки – практические данные

Рисунок 1 – Зависимость информационной оценки показателей по извлечению и содержанию от уровня технологической схемы производства меди



а) ШСЗ б) УКСЗ

n – номер уровня, d – детерминация, точки – практические данные

Рисунок 2 – Зависимость информационной оценки показателей по извлечению и содержанию от уровня технологической схемы производства свинца

На основании проведенных исследований [1, 3, 5] по способам плавки цветных металлов на примере производства меди и свинца нами установлены приоритетные автогенные процессы. Из всех способов осуществления реакционной свинцовой плавки

КИВЦЭТ дает наилучшие технико-экономические показатели. Как показывает опыт развития металлургического производства, технология переработки медных, никелевых и некоторых свинцово-цинковых руд совершенствуется на базе автогенных процессов. Данный факт подтверждается приведенными в данной работе расчетами, полученными на основе информационной энтропии Шеннона.

Источники

1 S.Sh. Kazhikenova, Information estimation on extraction and contents of technological redistribution at steel production // Geomaterials. - Scientific Research Publishing, USA, 2012. – Vol.2. - №1. – P.24-27.
2 Хартли Р. Передача информации / Теория информации и ее приложения. – М.: ИЛ, 1959. – С. 5-35.
3 V. P. Malyshev, S.Sh. Kazhikenova, A. Turdukozhaeva A Qualitative and Quantitative Evaluation of the Technological Processes in the Metallurgy of Nonferrous Metals // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2009. - Vol. 50. No.4. – pp. 335–337. http://link.springer.com/article/10.3103/S106782120904004X
4 Гудима Н. В., Шейн Я. П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 536 с.
5 Kazhikenova S.Sh. Monitoring of Process Flow Diagrams in the Production of Ferrous Metals // Refractories and Industrial Ceramics. – SpringerLink, 2016. - Vol.57, № 4. – P. 360-363 http://link.springer.com/article/10.1007/s11148-016-9984-8

Изучение практики промышленной переработки золотосодержащих руд месторождении Казахстана с повышенным содержанием меди

Касымова Д.Б.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск, Казахстан)

В результате сорбционного выщелачивания накопление меди в растворе приводит к некоторому снижению извлечения золота и к значительному увеличению содержания меди в активированном угле. Для вывода меди из растворов цианидного выщелачивания предлагаются различные методы, из которых наиболее перспективным, особенно после проведения тестов и получения первых результатов по осаждению меди из растворов цианидного сорбционного выщелачивания является вывод меди в виде цианида ($CuCN \cdot nH_2O$).

Ключевые слова: золото, цианирование, сорбционное выщелачивание, уголь, осаждение меди.

По запасам золота в официальных резервах, согласно рейтингу, составленному международной экспертной организацией «World Gold Council» в июне 2018 года, Республика Казахстан занимает 16 место (314,3 тонн). Балансовые запасы золота на сегодня составляют 2,3 тыс. тонн, из которых 75% находится в эксплуатации.

Согласно данным, приведенным в докладе председателя комитета геологии и недропользования министерства по инвестициям и развитию Акбатыра Надырбаева в ходе конференции Astana Mining & Metallurgy в рамках 25-го заседания Всемирного Горного Конгресса в Астане в июне 2018 г., в государственном балансе полезных ископаемых Казахстана на сегодня имеется 343 месторождения золота, из них 285 приходится на долю коренных месторождений, 43 – россыпных и 15 объектов - на техногенные минеральные образования.

По состоянию на 1 января 2018 года недропользование на золото осуществляется на 204 объектах, из них на 130 ведутся разведочные работы, на 38 – совмещенная разведка и добыча, на 36 месторождениях осуществляется добыча.

Основой технологией извлечения благородных металлов из руд коренных месторождений является цианидный процесс, посредством которого добывается до 90% золота и значительное количество серебра. Существует, однако, категория так называемых упорных руд, прямое цианирование которых либо вообще невозможно (без применения дополнительных дорогостоящих технологических операций), либо характеризуется низкими показателями извлечения. К числу упорных относятся и золотосодержащие руды с повышенным содержанием меди, месторождения которых достаточно распространены в мире, в том числе и в Казахстане. Особенностью данных руд является то, что медь в них рассматривается не как попутный ценный компонент, а как вредная минеральная примесь, осложняющая процесс цианидного выщелачивания золота из-за высокого расхода цианида, трудностей выделения золота из растворов и создаваемых медью дополнительных экологических проблем [1].

Соединения меди являются причиной образования комплексных цианистых соединений. Соединения окиси меди в виде таковой, в виде гидрата или карбонатов почти количественно растворяются в цианистых растворах. Сульфиды меди в различной мере (но значительно слабее, чем окисленные минералы) действуют на цианистые растворы. Халькопирит ($CuFeS_2$) в значительно меньшей степени растворяется в цианистых растворах, чем простые сульфиды (Cu_2S, CuS), причем в замеченных случаях растворение его происходит в результате предварительного окисления.

Присутствие десятых долей процента меди в форме окисленных минералов может сделать нерентабельным процесс цианирования, если не производится

предварительного выщелачивания или регенерации цианистых соединений, или не применяются другие специальные методы обработки.

При действии цианистых растворов на соединения меди происходит следующие реакции:

$$2CuSO_4+4NaCN = Cu_2(CN)_2+2Na_2SO_4+(CN)_2 , \quad (1)$$

$$Cu_2(CN)_2+4NaCN = Cu_2(CN)_2*4NaCN, \quad (2)$$

$$CuSO_4+Na_4Fe(CN)_6 = Na_2CuFe(CN)6+Na_2SO_4, \quad (3)$$

$$2Cu(OH)_2+8NaCN = 4NaCN*Cu_2(CN)_2+4NaOH+(CN)_2. \quad (4)$$

Известны следующие комплексные цианистые соединения меди:

1) $4NaCN*3Cu_2(CN)_2$,
2) $2NaCN*Cu_2(CN)_2$,
3) $4NaCN*Cu_2(CN)_2$,
4) $6NaCN*Cu_2(CN)_2$.

Из числа указанных соединении наиболее часто образуется $4NaCN*Cu_2(CN)_2$ [2].

В институте ВНИИцветмет проводились исследования по сорбционному выщелачиванию золота из руды одного из месторождений Казахстана с содержанием золота 1,2 г/т и меди 0,15 %.

Согласно результатам рационального анализа, содержание свободного золота в пробе руды, измельченной до 93,4% класса минус 0,071 мм составляет 47,50% (отн.), из которых 45,00% (отн.) представлено золотинами с чистой поверхностью и 2,50% (отн.) – золотинами, покрытыми окисными пленками. Содержание золота в сростках составляет 40,84% (отн.). С сульфидными минералами ассоциировано 8,33% (отн.) золота, с пустой породой – 3,33% (отн.). Содержание свободного серебра в пробе руды составляет 50,00% (отн.), в сростках – 28,34% (отн.). С сульфидными минералами ассоциировано 14,16% (отн.) серебра, с пустой породой – 7,50% (отн.).

При изучении вещественного состава исследуемой руды было отмечено значимое количестве присутствующих цианид растворимых минералов: 0,05 % (33,3 % отн.) в виде борнита, халькозина и ковеллина; и 0,01 % (6,7 % отн.) в виде окисленных форм медных минералов (малахит, куприт и др.), что может оказать негативное влияние на процессе цианидного выщелачивания руды.

Согласно стехиометрии руды, содержащие цианидрастворимые медные минералы, обладают высокой реакционной способностью к цианиду и потребляют 1,5-2 кг CN^- на 1 кг меди. Высокие расходы связаны с безвозвратными потерями цианида в связи образованием цианат- и роданид- ионов.

Важно обратить внимание также в условиях дефицита цианида, уже растворённое золото может вступать в реакцию с медьсодержащими минералами и потом теряться с хвостами выщелачивания. Для объяснения этого предложены следующие реакции[4-12]:

$$Cu(OH)_2 + NaAu(CN)_2 \rightarrow AuCN \cdot CuCN (\downarrow) + 2OH^- \quad (5)$$

$$AuCN \cdot CuCN \rightarrow Au^o + NaCu(CN)_2 \quad (6)$$

В ряде исследований определено, что при низких содержаниях цианида пирит и халькопирит обладают сильной сорбционной активностью и конкурируют с активированным углем по удалению большей части золота из растворов.

При проведении тестов по выщелачиванию руды в открытом цикле было отмечено, наличие в растворах выщелачивания меди и железа, которые могут присутствовать в виде различных комплексных соединений: цианидов, роданидов, цианатов и др., которые при накоплении в растворе при работе в замкнутом цикле могут негативно повлиять на процесс выщелачивания. Для получения более точной информации о степени возможного негативного влияния накопления примесей в растворе были поставлены тесты по сорбционному выщелачиванию руды в замкнутом цикле.

Результаты тестов выщелачивания руды в замкнутом цикле показали, что извлечение золота в раствор при выщелачивании в замкнутом цикле колебалось от 78,3 до 88,3 %. Среднее извлечение по результатам оборотов составило 83,3%, что ниже извлечения золота при выщелачивании в открытом цикле на 4,2 %; повышение содержания меди в растворе мало влияет на извлечение золота, однако сопровождается резким увеличением содержания меди в угле; результаты тестов и дополнительные расчёты показывают, что при возврате в процесс 80 % оборотной воды равновесная концентрация меди в растворе составит ~1,5-1,6 г/дм^3, при возврате 70 % воды – 1,0-1,1 г/дм^3, при возврате 50 % воды – 0,6-0,65 г/дм^3

Тесты по выщелачиванию руды в замкнутом цикле и результаты тестов по сорбции показали, что накопление меди в растворе приводит к некоторому снижению извлечения золота и к значительному увеличению содержания меди в активированном угле.

Для вывода меди из растворов цианидного выщелачивания предлагаются различные методы, из которых наиболее перспективным, особенно после проведения тестов и получения первых результатов по осаждению меди, представляется процесс Sceresini [5]. Процесс был реализован на заводе MtGibsonи на руднике NuiginiMining’sRedDome.

На первом предприятии медьсодержащие цианидные растворы подкислялись до pH<3. Выпадающий осадок цианида меди сгущался и фильтровался. Раствор подщелачивался отработанным электролитом после электролиза золота и возвращался в процесс. Осадок цианида меди подвергался дополнительной переработке до получения медного купороса. Расход реагентов для этого процесса по данным [5], приведённым в литературном источнике, составляет в кг/кг извлечённой меди: серная кислота – 4,19; кислород – 0,15; каустическая сода -2,64.

На втором предприятии (руднике NuiginiMining’sRedDome) помимо кислоты к медьсодержащему цианидному раствору добавлялся сульфид натрия с целью получения сульфида меди.

Результаты тестов по осаждению меди показали, что наиболее эффективным способом осаждения меди из растворов цианидного сорбционного выщелачивания является вывод меди в виде цианида ($CuCN{\cdot}nH_2O$). Остаточное содержание меди в растворе при этом составляет 0,04-0,06 г/дм^3. Вместе с медью в осадок переходит железо предположительно в виде роданидов, цианатов и др. соединений. Осадок хорошо сгущается и фильтруется. Содержание меди в осадке составляет 51-52 %.

При выводе меди из раствора в виде сульфида меди (Cu_2S) остаточное содержание меди в растворах остаётся достаточно высоким (0,15-0,20 г/дм^3) при любых расходах Na_2S или NaHS, что связано с протеканием реакций:

$$2Na_2Cu(CN)_3 + Na_2S \rightarrow Cu_2S + 6NaCN \quad (7)$$

$$Cu_2S + 7NaCN + ½O_2 + H_2O \rightarrow 2Na_2Cu(CN)_3 + 2NaOH + NaCNS \quad (8)$$

Осадок сульфида меди по сравнению с осадком цианида меди хуже сгущается и фильтруется. Содержание меди в осадке составляет ~ 69 %.

Остаточное содержание цианида натрия в растворе после вывода меди в виде цианида составило 0,015 %, после осаждения в виде сульфида – 0,028 %.

Источники

1 И.Н. Плаксин. Обработка золотых руд. Государственное научно-техническое издательство и золото - платиновой промышленности. Москва.
2 Adams, M.D. Advances in Gold Ore Processing / M.D. Adams. — Elsevier Science, 2005. — 1076 p. – (Developments in Mineral Processing, v. 15).
3 Котляр, Ю.А. Металлургия благородных металлов / Ю.А. Котляр, М.Л. Меретуков, Л.С. Стрижко. - М.: Издательство МИСИС, 2005. – 392 с.
4 Adams M.D. Chemistry and mineralogy of gold-copper and copper-gold ore processing. In Adams M.D. (ed.), Processing of Gold-Copper and Copper-Gold Ores. Oretes, Perth, 1999, pp.
5 Adams M.D. (ed.) Advances in Gold Ore Processing. Elsevier Science, 2005. — 1076 p. — (Developments in Mineral Processing, Volume 15).
6 Marsden J.O., House C.I. The Chemistry of Gold Extraction. 2nd edition by SME, Inc. 2006. - 625 p.
7 Захаров Б.А., Меретуков М.А. Золото: упорные руды. – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2013. – 452 с.
8 Меретуков М.А. Активные угли и цианистый процесс. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2007. -228 с.
9 Пат. 2443791. Россия. Способ кондиционирования цианидсодержащих оборотных растворов переработки золотомедистых руд с извлечением золота и меди и регенерацией цианида/ Войлошников Г.И., Петров В.Ф., Петров С.В., Файберг А.А.; заявл. 13.07.2010; опубл. 27.02.2012.
10 Пат. 2123060. Россия. Способ извлечения золота из цианистых растворов и пульп, содержащих медь/ Войлошников Г.И., Войлошникова Н.С., Чернов В.К.; заявл. 02.10.1997; опубл. 10.12.1998.
11 Файберг А.А. Кондиционирование цианидных оборотных растворов с повышенным содержанием меди/ Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук. – Иркутск. – ОАО «Иргиредмет», 2010. – 154 с.
12 Калугина Н.Л., Варламова И.А., Калугин Д.А., Чурляева Н.А. / Особенности кондиционирования оборотных растворов золотоизвлекательного участка выщелачивания/ Теория и технология металлургического производства – 2014. - №1. – С. 88-90

Исследование наложения ультразвука на гетерогенную среду на примере сорбции урана из продуктивных растворов

Кононов А.В.
(ТОО «Институт высоких технологий» АО «НАК «Казатомпром», г. Алматы, Казахстан)

В работе представлены результаты исследований наложения ультразвука на гетерогенную среду на примере сорбции урана из продуктивных растворов - получено увеличение скорости сорбции в разы, достигнуто увеличение ПДОЕ ионита по урану без потери механической прочности зерен ионита.

Ключевые слова: сорбция, ионообменная смола, продуктивный раствор, маточник сорбции, ПДОЕ ионита, ультразвук.

Активация ультразвуком - это один из современных способов увеличения скорости протекания физических и химических процессов. Производя ультразвуковую обработку жидкой гетерогенной среды, реально получить химические реакции, невозможные в других условиях. Энергия активации многих химических процессов настолько велика, что для их успешного проведения необходимы высокие температуры, сложные и дорогостоящие каталитические комплексы, повышенная концентрация реагентов и т.д., экономичной и технологичной альтернативой им является интенсификация процессов путем наложения ультразвука.

В настоящее время известные ионообменные процессы, в частности сорбция из растворов полезных компонентов, зависят от свойств используемых ионообменных смол и состава, направляемых на сорбцию продуктивных растворов (при десорбции – от состава десорбирующего раствора). При многократном использовании ионообменных смол (рабочий цикл ионита) происходит так называемое «отравление ионита» - насыщение зерен ионообменной смолы побочными компонентами, которые ухудшают сорбционные характеристики ионообменной смолы. Восстановление сорбционно-десорбционных характеристик существующих ионообменных смол до паспортных значений способствует повышению эффективности ионного обмена и, как следствие, снижению затрат.

Гидрометаллургические процессы сорбционной переработки рудного сырья на рудниках АО «НАК «Казатомпром» сопровождаются проблемой накопления кремния в порах ионообменных смол, в результате чего их технологические свойства ухудшаются, снижается емкость по урану, а при продолжительном отравлении ионитов примесями (кремний, железо, фосфор) - существенно сокращается механическая прочность ионита, что влечет сокращение общего срока службы смолы – появляется «сечка».

Современные технологии наиболее часто основываются на реализации гетерогенных процессов, протекающих между двумя или несколькими неоднородными средами в системах Ж-Ж и Ж-ТТ. Это процессы массообмена, процессы диспергирования, разделения жидкостей и суспензий, кристаллизации, предотвращения образования накипи на поверхностях теплообменных аппаратов и трубопроводов, полимеризации и деполимеризации и т.д., а также различные химические и электрохимические реакции. Скорость протекания большинства гетерогенных процессов в обычных условиях очень мала и определяется величиной площади поверхности соприкосновения реагирующих компонентов.

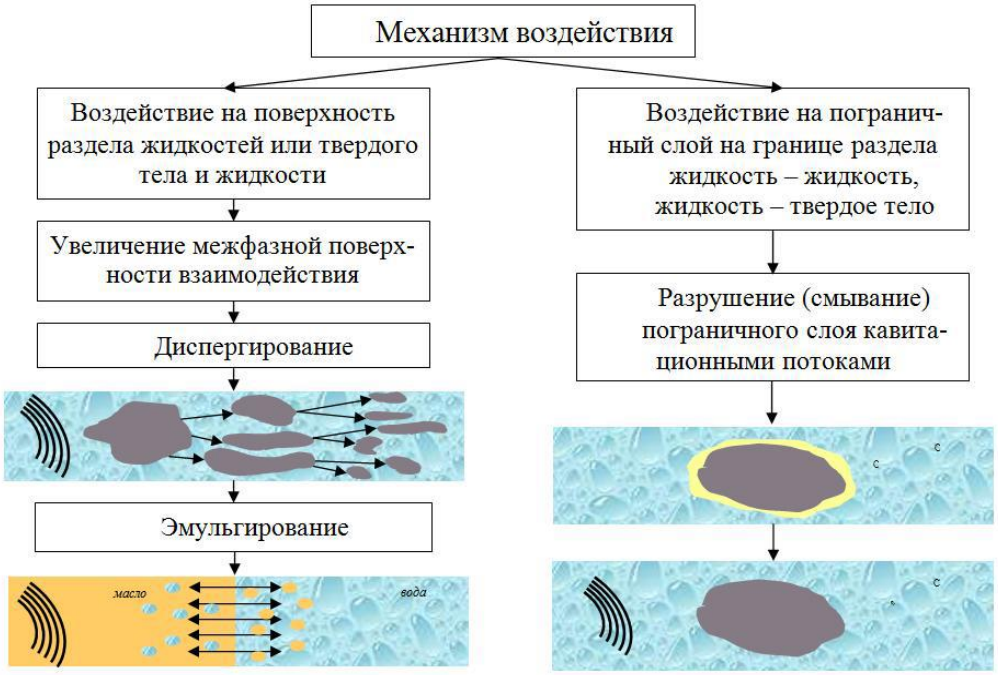


Рисунок 1 – Механизмы ультразвуковой интенсификации процессов в гетерогенных средах

При достижении колебаний ультразвуковой частоты (≈ 22кГц), в обрабатываемом объеме жидкости возникают имплозия и кавитация. Образование кавитационной полости теоретически можно представить следующим образом: в фазе разрежения акустической волны, распространяющейся от источника УЗ колебаний (УЗ-излучателя) в жидкой среде образуется разрыв, заполненный насыщенными парами обрабатываемой жидкости. В сменяющей разрежение фазе сжатия под действием повышенного давления и сил поверхностного натяжения кавитационный пузырек захлопывается, а пары конденсируются на границе раздела фаз. Через стенки пузырька в него диффундирует растворенный в жидкости газ, параллельно подвергающийся сильному адиабатическому сжатию. В момент сжатия пузырька в занимаемом им объеме температура и давление газа достигают значительных величин (10000 К и 100 МПа по литературным данным). После схлопывания кавитационного пузырька в окружающей его жидкости распространяется сферическая ударная волна, быстро затухающая с увеличением её радиуса. При небольшом времени обработки, эффект от применения ультразвука приобретает сходство с резким нагревом и столь же резким охлаждением, что в зависимости от процесса облегчает деструкцию или наоборот пассивацию химических связей.

Степень влияния УЗ полей на частицы, находящиеся в зоне УЗ воздействия зависит от мощности излучения в среду. Мощность излучения рассчитывается по формуле (1):

$$W = 2\pi^2 f^2 A^2 \rho c \qquad (1)$$

где:

f - частота ультразвуковых колебаний, (в нашем случае f_1 = 18 кГц и f_2 = 22 кГц);

A - амплитуда механических колебаний излучателя, (в нашем случае A=7÷8 мкм);

ρ - плотность обрабатываемой среды;

c - скорость звуковой волны в обрабатываемой среде.

Мощность, отдаваемая источником (степень воздействия на частицы в ультразвуковом поле), зависит от параметров источника излучения (f, A) и от акустических свойств среды. Из формулы (1) видно, что параметры источника излучения сильнее влияют на мощность излучения (квадратичная зависимость), чем параметры среды. Учитывая, что по мере развития в среде кавитации, «ρ ∗c» жидкой среды уменьшается (соответственно выход акустической энергии также уменьшается). По отдельности величины «ρ» и «c» как правило, не используют - везде фигурирует так называемый индекс кавитации $\overline{K}$ (безразмерный коэффициент 0 ÷ 1, характеризующий степень развития кавитации), величина которого необходима для расчета произведения «ρ*c» (импеданс среды).

$$\rho_K c_K = \rho_Ж c_Ж \left(\frac{(1-\overline{K}) + \rho_Г / \rho_Ж \, \overline{K}}{(1-\overline{K}) + \beta_Г / \beta_Ж \, \overline{K}} \right)^{\frac{1}{2}} \qquad (2)$$

где:

c_K - скорость звука в кавитирующей среде, (м/с);

$c_Ж$ - скорость звука в капельной жидкости, (м/с);

$\overline{K}$ - индекс кавитации, (безразмерный);

$\beta_Г$ - сжимаемость парогазовой смеси;

$\beta_Ж$ - сжимаемость капельной жидкости;

$\rho_Г$ - плотность парогазовой среды, (кг/м^3);

$\rho_Ж$ - плотность капельной жидкости, (кг/м^3);

ρ_K - плотность кавитирующей среды, (кг/м^3);

Левая часть формулы (1) – величина «W» – это удельная мощность, т.е. мощность излучения, деленная на площадь излучающей поверхности (в литературе указывается как интенсивность излучения). Поскольку прямой расчет «ρ*c» - затруднителен, обычно оценивается интенсивность излучения, как мощность, потребляемая из сети и деленная на площадь излучения (с учетом КПД аппарата). Для использованных УЗ аппаратов этот параметр составляет 10 Вт/см^2.

В процессе работы использованного УЗ излучателя, в обрабатываемом объеме раствора имеем уже не жидкость, а газово-жидкостную смесь, вследствие идущих одновременно процессов имплозии и кавитации, однако, помимо этого в облучаемом объёме возникают акустические потоки, которые также влияют на переход компонентов с поверхности частиц твердой фазы в раствор. При схлопывании отдельного кавитационного пузырька возникают мощнейшие ударные волны, кумулятивные струйки, микропотоки. Схлопывающийся кавитационный пузырек сам является вторичным источником УЗ колебаний.

Рисунок 2 – УЗ кавитация в H_2SO_4

Рисунок 3 – УЗ кавитация в H_2O

Опыты по определению влияния УЗ на процесс сорбции урана проводились в сопоставимых условиях на сорбционных колоннах типа СНК-640 (уменьшенная копия СНК-3м, рисунок 4). При проведении опытов определялось влияние УЗ на скорость сорбции и полную динамическую обменную емкость ионита при сорбции урана из ПР. Опыты проводились на двух однотипных сорбционных колоннах, на одну из которых был установлен УЗ излучатель погружного типа. ПР подавался на обе колонны одновременно с одинаковыми параметрами подачи.

Рисунок 4 – Установка УЗ излучателя на сорбционную колонну СНК-640

Для проведения эксперимента в каждую колонну было загружено по 0,297 м^3 ионита, взятого из техпроцесса и прошедшего десорбцию, денитрацию и хвостовую отмывку. Содержание урана на исходном ионите составило 2,68 кг/м^3. Количество подаваемых на колонны продуктивных растворов регулировалось по показаниям расходомеров, предварительно прошедших тарировку. На начальном этапе испытаний количество подаваемого продуктивного раствора на колонны по показаниям расходомеров составило: без использования УЗ - 2,4 м^3/час; с использованием УЗ - 2,4 м^3/час. Общее время сорбции на начальном этапе составило 2 часа (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты опыта по определению влияния ультразвука на процесс сорбции урана

Опыт	Время процесса, мин	Показания расходомера, м^3/час	Наименование раствора	Содержание U, кг /м^3
Без ультразвука	120	2,4	Продуктивный раствор	0,048
			Маточник сорбции	0,002
С ультразвуком	120	2,4	Продуктивный раствор	0,048
			Маточник сорбции	0,001

Повышенное содержание урана в маточнике сорбции на колонне без использования УЗ, по сравнению с маточником в колонне с установленным УЗ агрегатом, в первые 2 часа, указывает на чрезмерное количество подаваемого на сорбцию продуктивного раствора. Так, отношение объема, подаваемого ПР к объему ионита, составило 8,08 Vp/Vc в час.

Следующий опыт проводился с уменьшенным объемом подачи ПР на колонну без УЗ, равным 5,86 Vp/Vc в час. приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты опыта с уменьшенным объемом подачи ПР на колонну без ультразвука

Опыт	Время процесса, мин	Показания расходомера, м^3/час	Наименование раствора	Содержание U, кг /м^3
Без ультразвука	60	1,74	Продуктивный раствор	0,050
			Маточник сорбции	0,001
С ультразвуком	60	2,40	Продуктивный раствор	0,050
			Маточник сорбции	0,001

Полученные результаты указывают на оптимальное для сорбции без УЗ отношение объема подаваемого ПР к объему смолы, равное 5,86 Vp/Vc в час. Полученные в первом опыте скорости сорбции для колонны без УЗ и с УЗ были взяты за основу при проведении последующего эксперимента по определению полной динамической обменной емкости – ПДОЕ ионита без использования УЗ и с УЗ.

Таблица 3 – Результаты опыта по определению ПДОЕ при сорбции урана

Без ультразвука					С использованием ультразвука				
время, час	Vp/Vc	Сод. в ПР U, г/дм^3	Сод. в мат. сорбции U, г/дм^3	Сод. U на смоле кг/м^3	время, час	Vp/Vc	Сод. в ПР U, г/дм^3	Сод. в мат. сорбции U, г/дм^3	Сод. U на смоле кг/м^3
1	5,86	0,050	0,002		1	8	0,050	0,001	
2	8,26	0,048	0,002		2	10	0,048	0,001	
5	25,4	0,048	0,004		5	34,01	0,048	0,002	
8	34,18	0,049	0,005	3,96	8	47,88	0,049	0,002	5,70
11	51,18	0,049	0,007		11	71,72	0,049	0,005	
14	67,95	0,048	0,008	6,03	14	95,29	0,048	0,006	7,54
17	84,81	0,049	0,009		17	118,92	0,049	0,007	
20	101,48	0,049	0,011	7,91	20	142,56	0,049	0,009	9,98
23	118,69	0,049	0,012		23	166,23	0,049	0,011	
26	135,52	0,049	0,014	9,66	26	189,9	0,049	0,014	12,42

Графики сорбции урана при проведении эксперимента (рисунок 5).

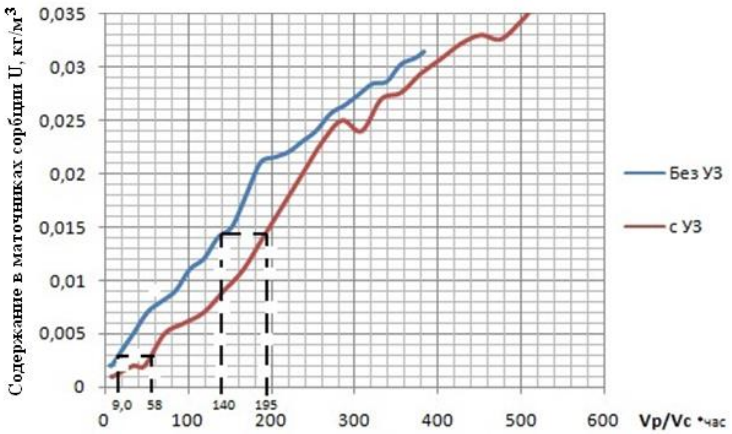


Рисунок 5 – Кривые сорбции урана на смоле с использованием УЗ и без

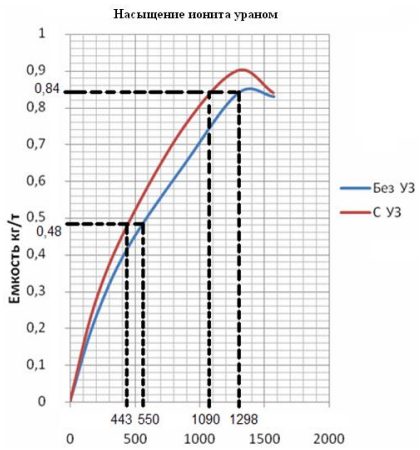


Рисунок 6 – Насыщение ионита ураном с использованием УЗ и без

Как видно из представленных графиков, применение ультразвука позволило:

- при содержании U в маточниках сорбции 0,003 г/м^3 увеличить скорость сорбции в 6,4 раза;
- при содержании U в маточниках сорбции 0,014 г/м^3 увеличить скорость сорбции в 1,4 раза;
- за счет применения УЗ получить средневзвешенное увеличение скорости сорбции в 1,3 раза;
- увеличить ПДОЕ смолы по урану в 1,13 раза.

Источники

1 Сливин А.Н., Цыганок С.Н. Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности. – Бийск: изд-во Алт.ГТУ, 2010. – 203с.
2 Межгосударственный стандарт ГОСТ 10896-Иониты. Подготовка к испытанию.
3 Литвиненко В.Г., Мязин В.П., Доржиева А.Г. Оценка влияния содержания растворимых кремниевых кислот на сорбционное извлечение урана из рудных пульп // Вестник ЗабГУ. - 2015, №7 (т.122).
4 Под ред. д.т.н., проф. Аграната Б.А. Ультразвуковая технология. – Москва: Металлургия,1974.

Способ интенсификации процесса регенерации ионообменной смолы ультразвуком

Кононов А.В.
(ТОО «Институт высоких технологий» АО «НАК «Казатомпром», г. Алматы, Казахстан)

В работе представлены результаты исследований интенсификации процесса регенерации ионообменной смолы ультразвуком, в результате получено снижение содержания различных примесей на ионообменной смоле – заметно увеличена степень очистки ионита, экспериментально подтверждено снижение расхода реагентов в частности серной кислоты за счет более качественной отмывки зерен ионита ультразвуком.

Ключевые слова: ионообменная смола, регенерация ионита, маточный раствор сорбции, эрлифт, ультразвук.

До сегодняшнего дня интенсификация процессов ионного обмена (сорбция, десорбция, регенерация ионита) была насущной проблемой при получении товарных десорбатов. В качестве эффективного решения предлагается метод интенсификации массообмена ультразвуковыми колебаниями. Несомненные преимущества ультразвукового метода интенсификации процессов ионного обмена в том, что в нем не используются вращающиеся элементы внутри аппарата, не требуется остановка процессов, протекающих в массообменных технологических аппаратах, не нарушается их целостность и герметичность.

В ЦППР одного из рудников АО НАК «Казатомпром» сотрудниками ТОО «Институт высоких технологий» были проведены работы по интенсификации процесса регенерации ионообменной смолы ультразвуком. Для этого, на основании данных проекта ЦППР рудника и его технологического регламента, была разработана и изготовлена ультразвуковая установка. Установленная в ЦППР ультразвуковая установка работала таким образом, что вырабатываемые ей ультразвуковые импульсы частотой около 22 кГц подавали непосредственно на тело ионообменной колонны посредством системы установленных на её внешней поверхности групп ультразвуковых излучателей, настроенных на определенные рабочие частоты. Периодически создаваемые УЗ излучателями импульсы воздействовали на весь рабочий внутренний объем массообменного аппарата. Таким образом, вся масса реагентов интенсивно перемешивалась, и вся поверхность зерен ионита, включая микропоры, непрерывно очищалась в процессе работы ультразвукового оборудования. Ультразвуковая установка снабжена автоматическим управлением, что позволяет регулировать частоту УЗ излучения независимо для каждой из групп УЗ излучателей и работать как в дискретном, так и в непрерывном режимах.

Эффективность воздействия ультразвука оценивалась по результатам анализа среднесуточных накопительных проб ионита и растворов, отобранных параллельно с двух колонн, работающих в одинаковых режимах. При этом колонна с работающим ультразвуком была опытной, а без ультразвука – контрольной. Применение УЗ воздействия на процесс очистки позволило эффективно очистить смолу от целого ряда вредных примесей.

В связи с тем, что на содержание в готовом товарном десорбате железа, кремния, фосфора и кальция влияет эффективность предварительной отмывки насыщенной ураном смолы, были проведены испытания УЗ воздействия на процесс головной отмывки. Головная отмывка насыщенного ионита дополнительно позволяет частично избавиться от ряда сопутствующих взвесей и тонких частиц, тем самым давая возможность получить на стадии десорбции более чистый товарный десорбат. В ЦППР

рудника головная отмывка насыщенного ионита проводилась маточным раствором сорбции (содержащим наименьшее количество механических взвесей) в промывочной колонне типа КИ-1600. Маточный раствор сорбции подавался в нижнюю часть колонны КИ-1600 через растворный стояк в соотношении Ж: Т = 0,8: 1,2 (Ж – объем раствора сорбции; Т – объем перегружаемого ионита). Расход составлял в среднем от 1,5 до 2,5 $м^3$/ч, движение раствора осуществлялось снизу-вверх противотоком по отношению к движению ионита. Илы и другие «механические включения» потоком жидкости выносились в верхнюю часть колонны, где были установлены шпальтовые кассеты. Вывод промывного раствора из колонны КИ-1600 производился через горизонтальные дренажные шпальтовые кассеты, расположенные в верхней части колонны. Маточники головной отмывки из колонны КИ-1600 и транспортный раствор после виброгрохота направлялись в шламонакопитель. Выгрузка отмытого насыщенного сорбента из колонны головной отмывки производилась эрлифтным способом с подачей сжатого воздуха в эрлифтный трубопровод выгрузки ионита. Отмытый от илов и механических взвесей насыщенный ионит из нижней части колонны эрлифтом подавался в напорные бункера аппаратов СДК-1500. Эксплуатационные значения параметров технологической операции головной отмывки насыщенного анионита после сорбции представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Эксплуатационные значения параметров процесса головной отмывки насыщенного ионита в колонне КИ-1600

№	Наименование	Обозначение	Значение	Ед. изм.
1	Объем разовой перегрузки анионита	V_c	2,03	$м^3$
2	Соотношение потоков раствора и анионита	Ж:Т	0,8 ÷ 1,2	-
3	Производительность по раствору	Q_p	1,5 ÷ 2,5	$м^3$/ч
4	Время водной отмывки	t	1,0 ÷ 2,0	ч

С целью интенсификации процесса головной отмывки насыщенного ионита и снижения количества примесей, поступающих затем в товарный десорбат, на одну из колонн головной отмывки были установлены ультразвуковые излучатели. Схема размещения ультразвуковых излучателей на колонне головной отмывки КИ-1600 и их установка показаны на рисунках 1 и 2.

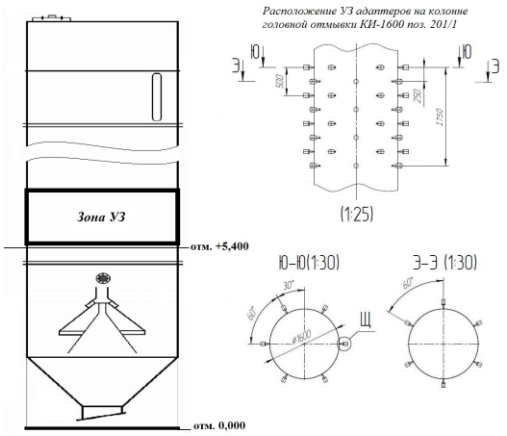


Рисунок 1 – Схема установки УЗ излучателей на колонне головной отмывки КИ-1600. Зона максимального УЗ воздействия выделена рамкой

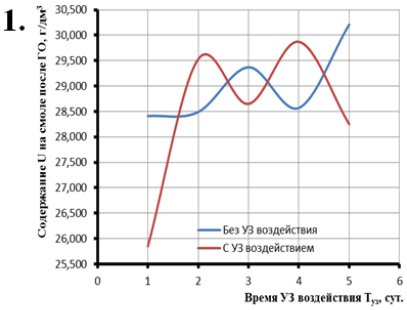
Рисунок 2 – Установленные УЗ излучатели на колонне КИ-1600 в ЦППР рудника

Оценка влияния воздействия ультразвуковых колебаний на процесс отмывки насыщенного ионита осуществлялась путем сравнения показателей работы колонны с обработкой ультразвуком и второй колонны КИ-1600 без УЗ воздействия.

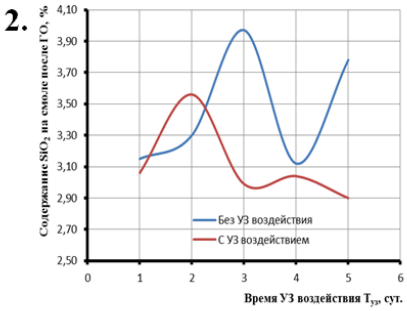
Для контроля процесса были выбраны следующие точки опробования:

- насыщенная смола, поступающая на головную отмывку;
- возвратный раствор;
- отмытая насыщенная смола, выходящая из колонны отмывки;
- маточники головной отмывки.

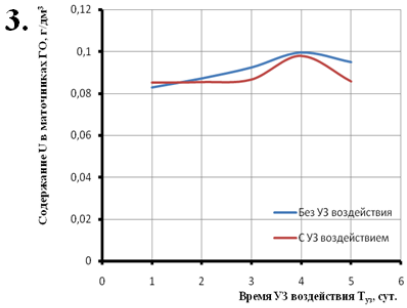
Опробование процесса головной отмывки насыщенного ионита осуществлялось следующим образом - возле каждой точки пробоотбора устанавливалась накопительная емкость для среднесуточной накопительной пробы «С.Н.П.», объемом не менее 10 дм^3. Разовая проба каждого раствора отбиралась по 0,25 дм^3 мерным лабораторным стаканом один раз в час в накопительную емкость, разовая проба каждой смолы по 0,25 дм^3 – один раз за одну перегрузку (передвижку). В течение суток готовилась одна среднесменная накопительная проба каждого вида. Затем все пробы отправлялись на анализы на определение массовых концентраций урана, кремния, кальция, фосфора и железа.



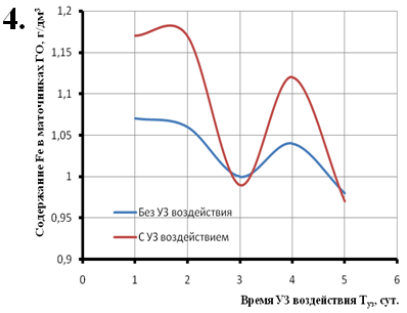
(**1.**) Изменение содержания **U** на отмытой смоле с использованием УЗ воздействия и без.



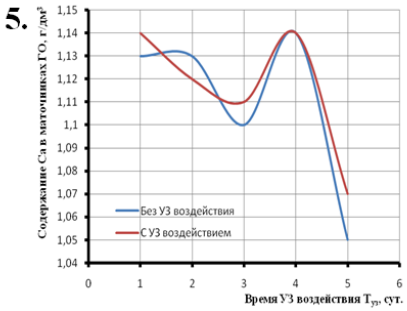
(**2.**) Изменение содержания **SiO_2** на отмытой смоле с использованием УЗ воздействия и без.



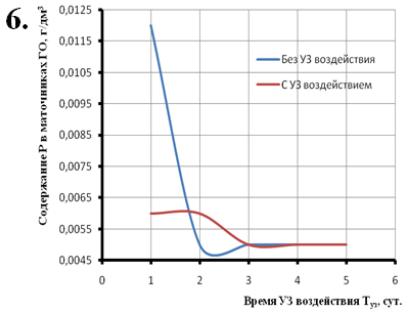
(**3.**) Изменение содержания **U** в маточниках головной отмывки.



(**4.**) Изменение содержания **Fe** в маточниках головной отмывки.



(**5.**) Изменение содержания **Ca** в маточниках головной отмывки.



(**6.**) Изменение содержания **P** в маточниках головной отмывки.

Рисунок 3 – Графики «1» - «6» содержания примесей на смоле и в маточниках. С использованием ультразвука – показаны красным

Как видно из полученных результатов ультразвуковая обработка позволила в процессе головной отмывки снизить содержание кремния на отмытой смоле в среднем на 17%, железа на 11%, кальция на 1,1% и фосфора на 5,4% и при этом не уменьшает содержание урана на отмытой насыщенной смоле, выходящей из колонны головной отмывки.

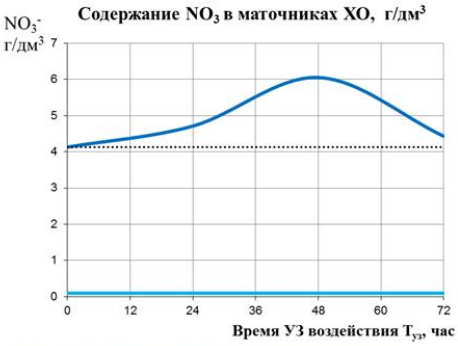
Дополнительно были проведены испытания интенсификации хвостовой отмывки ионита ультразвуком на колонне хвостовой отмывки. В колонне хвостовой отмывки

проводится технологическая операция отмывки регенерированной смолы, непосредственно перед её подачей на сорбцию. Операция отмывки регенерированного ионита преследует целью очистку смолы от примесей и остатков серной кислоты с поверхности зёрен, после чего отмытый регенерированный ионит направляется на сорбционный передел, а кислота с оборотными растворами возвращается в процесс денитрации - за счет этого достигается снижение количества потребляемой серной кислоты в ЦППР рудника ПСВ.

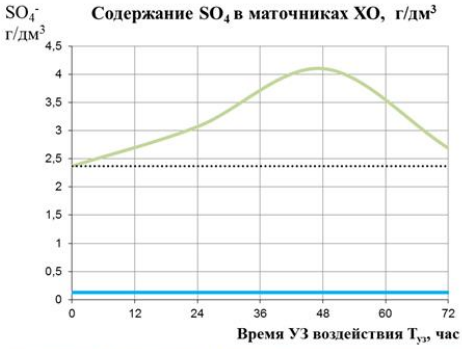
Аппаратурно-технологическая схема узла отмывки регенерированного ионита была представлена одним аппаратом - ионообменной колонной КИ-2000, в которой отмывка ионита после денитрации велась технической водой. Испытания применения метода интенсификации процесса хвостовой отмывки ионообменной смолы ультразвуком проводились по аналогии с испытаниями на головной отмывке. Также две колонны работали параллельно с той лишь существенной разницей, что на одной из них было установлено ультразвуковое оборудование, подачи промывного раствора и ионита были аналогичны.

Зависимость массовых концентраций NO_3 (**1.**) и SO_4 (**2.**) в маточниках хвостовой отмывки от времени обработки ультразвуком на КИ-2000 поз. 203/1 в сравнении с содержанием NO_3 и SO_4 в подаваемой на отмывку технической воде.

1.

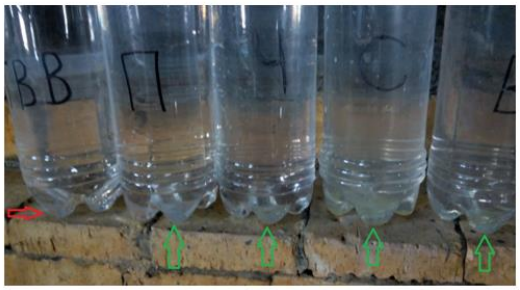


2.



3.

4.



СНП растворов из колонны КИ-2000 поз. 203/1. Виден осадок в пробах маточников хвостовой отмывки и отсутствие осадка в пробе технической воды «ТВВ». (**3.**), (**4.**).

Рисунок 4 – График «1» содержание нитратов в маточниках хвостовой отмывки с использованием УЗ интенсификации – верхняя кривая, без использования – нижняя прямая около ноля. График «2» содержание сульфатов в маточниках хвостовой отмывки с использованием УЗ интенсификации – верхняя кривая, без использования – нижняя прямая около ноля.

Применение ультразвукового воздействия на процесс хвостовой отмывки позволило повысить в 1,5 раза массовую концентрацию нитратов в маточниках хвостовой отмывки с 4,13 г/дм^3 до 6,05 г/дм^3 за 48 ч обработки ультразвуком, а также повысить в 1,73 раза массовую концентрацию сульфатов в маточниках хвостовой отмывки с 2,37 г/дм^3 до 4,10 г/дм^3 за тот же период - 48 ч.

Источники

1 Сливин А.Н., Цыганок С.Н. Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности. – Бийск: изд-во Алт.ГТУ, 2010. – 203 с.
2 Межгосударственный стандарт ГОСТ 10896-Иониты. Подготовка к испытанию.
3 Литвиненко В.Г., Мязин В.П., Доржиева А.Г. Оценка влияния содержания растворимых кремниевых кислот на сорбционное извлечение урана из рудных пульп // Вестник ЗабГУ. - 2015, №7 (т.122).
4 Под ред. д.т.н., проф. Аграната Б.А. Ультразвуковая технология. – Москва: Металлургия,1974.
5 Казанцев В.Ф. Расчет ультразвуковых преобразователей для технологических установок. – Москва: Машиностроение, 1980.

Инновационно-технологическое сопровождение добычи и переработки природного урана в Республике Казахстан

Косунов А.О., Копбаева М.П., Панова Е.Н.
(ТОО «Институт высоких технологий» АО «НАК «Казатомпром»,
г. Алматы, Казахстан)

Дана информация о деятельности ТОО «Институт высоких технологий» – отраслевого научно-исследовательского и проектного института, дочерней организации Национальной атомной компании «Казатомпром». Приведены приоритетные направления научных исследований и результаты наиболее значимых разработок, выполненных для предприятий атомной отрасли Республики Казахстан.

Ключевые слова: Казатомпром, Институт высоких технологий. научные исследования, разработки, испытания, внедрение, технологии, подземное выщелачивание, уран.

Национальная атомная компания «Казатомпром» является национальным оператором Республики Казахстан по импорту-экспорту урана, редких металлов, ядерного топлива для атомных энергетических станций, специального оборудования, технологий и материалов двойного назначения. В компании работает свыше 25 000 человек.

Сегодня Казатомпром является лидером на мировом рынке добычи природного урана и представлен комплексом наукоемких, высокотехнологичных производств, которые нуждаются в наличии эффективного научного сопровождения. Осуществлением этой задачи занимается ТОО «Институт высоких технологий» (ИВТ), который был создан как дочерняя компания Казатомпрома в 2002 году в качестве отраслевого научно-исследовательского и проектного института для решения проблем инновационного развития атомной отрасли Казахстана.

В настоящее время ИВТ сформирован и развивается как комплексный научный, проектный и обучающий центр атомной отрасли.

Основная деятельность ИВТ направлена на достижение стратегической цели научно-технического развития Казатомпрома – создание компании, бизнес которой базируется на разработках и внедрении прорывных инновационных технологий с обеспечением экономической эффективности и повышении конкурентоспособности отрасли.

Миссия ИВТ состоит в постановке, организации и проведении научно-исследовательских, опытно-конструкторских, проектно-конструкторских работ, связанных с разработкой, полупромышленными испытаниями, внедрением и научно-технологическим сопровождением новых технологий и технических решений, превосходящих существующие по экономическим показателям и культуре производства с использованием собственных достижений и мирового уровня в отрасли. ИВТ также оказывает услуги по разработке научно-технической документации, обеспечении научно-технической информацией, защите интеллектуальной собственности, подготовке высококвалифицированных кадров.

Комплексный подход ИВТ – идея, поиск, ТЭО, НИР, ОПИ, ОКР, внедрение, нормирование, патентование – способствует системной постановке НИОКР, ПКР и научно-организационной работы.

На базе одного из уранодобывающих предприятий создан опытный технологический полигон ИВТ, обеспечивающий проведение опытно-промышленных испытаний новых материалов, инновационных технологий, аппаратов и оборудования.

В целом, организационно-функциональная структура ИВТ нацелена на обеспечение скорейшего внедрения научных и технических решений для снижения производственных издержек и выпуска продукции с меньшей себестоимостью.

Конкурентоспособность ИВТ обеспечивается за счет ряда факторов: тесных связей с предприятиями, современной системы управления и организации НИОКР, молодого персонала и приверженности к нестандартным техническим решениям, высокой производительности труда, гибкой и прогрессивной системы оплаты труда, корпоративной политики. Все это дает основания ИВТ являться основой инфраструктуры эффективного научного сопровождения урановой отрасли Казахстана.

Основными потребителями научно-технической продукции ИВТ являются предприятия Казатомпрома, которым ИВТ предлагает услуги по выбору технологии получения готового продукта, соответствующего мировым стандартам, и разработке технологических регламентов. На счету сотрудников ИВТ большое количество инноваций и изобретений.

В целях развития научного потенциала широко развивается сотрудничество с отечественными и зарубежными научными центрами. Стратегическими партнерами ИВТ являются международные компании с мировым именем: Marubeni, Toshiba, Sumitomo, Areva, BRMG, CEIS, ВНИИХТ, ВНИИНМ, Dow Chemical Company и др.

Обеспечение ИВТ финансовыми ресурсами осуществляется на основе принципов программного и проектного финансирования работ. В качестве одной из причин, препятствующих реализации некоторых разработок, можно назвать отсутствие отработанного механизма и эффективных служб формирования и исполнения долгосрочного портфеля заказов на инновационное развитие предприятий Компании.

ИВТ имеет незначительную долю сторонних заказчиков, не входящих в Казатомпром – это предприятия металлургической, горнодобывающей, нефтехимической и других отраслей. В настоящее время в структуре ИВТ создан Отдел продаж, в задачи которого входит, в том числе, продвижение результатов исследований и разработок на рынки смежных отраслей Казахстана.

На рисунке 1 представлены приоритетные направления научных исследований и разработок ИВТ. Ниже дано краткое описание наиболее значимых результатов, полученных за последние годы.

Оптимизация потоков технологических растворов при закислении и отработке блоков

Назначение данной разработки связано с повышением эффективности отработки месторождений урана методом подземного выщелачивания на основе комплексного применения современных геоинформационных систем для проектирования технологических блоков, технологической подготовки и управления процессом добычи.

Завершены работы по созданию первичного симулятора, состоящего из модуля геологии и модуля гидродинамики. Разработан программный модуль массопереноса для вычисления скорости химических процессов выщелачивания вдоль линий тока и интегрирован в существующий программный модуль гидродинамики. Проведены работы по апробации программного модуля в условиях реального производства с подключением к действующим информационным системам.

Данная разработка будет использоваться для решения следующих задач:

- обоснование местоположения дополнительных технологических скважин;
- расчет посадки фильтра в сложных горно-геологических условиях;
- прямое определение застойных зон и областей с остаточным ураном;
- 3D визуализация распределения концентраций реагентов, продуктивного раствора и остаточного твердого минерала (урана).

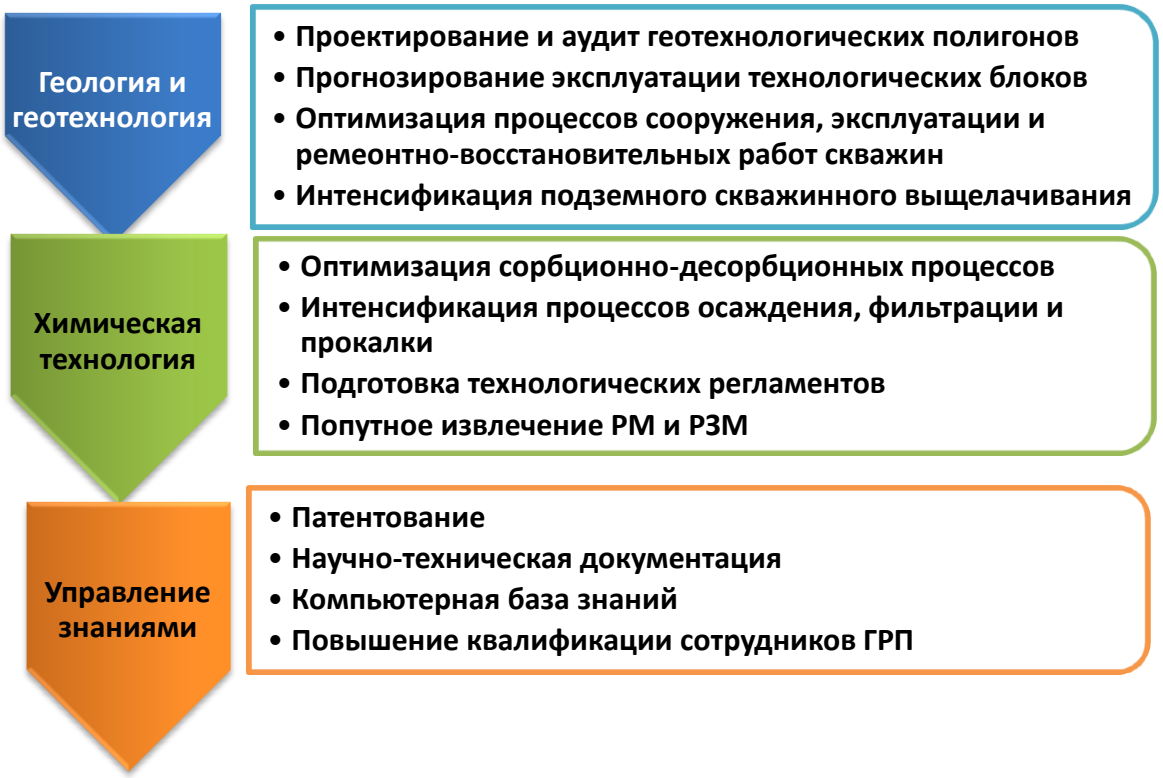


Рисунок 1 – Основные научные направления, разрабатываемые ИВТ

Интенсификация подземного выщелачивания с применением окислителей

Начиная с 2003 г., ИВТ систематически проводит работы, направленные на разработку малореагентных способов ПВ урана. Было теоретически обосновано и экспериментально доказано, что на ролловых месторождениях Южного Казахстана можно достичь значительной интенсификации процесса ПВ путем применения окислителей, из которых наиболее эффективным является железо (III). Введение в состав рабочего раствора 1 г/л железа (III) приводит к возрастанию степени извлечения урана, снижению расхода кислоты на кг урана и значительному сокращению срока отработки.

Проведены полупромышленные испытания использования пероксида водорода и нитрита натрия при подземном выщелачивании урана на ряде предприятий. Применение окислителей позволяет сократить срок отработки скважины, повышает содержание урана в продуктивном растворе.

Разработка и внедрение в производство передвижной установки для проведения химической обработки скважин

Для улучшения качества ремонтно-восстановительных работ (РВР), направленных на реанимацию бездействующих и интенсификацию производительности действующих геотехнологических скважин, разработана технология, основанная на использовании комплекса химических реагентов синергетического действия, подаваемых непосредственно в фильтровую часть технологических скважин.

В ходе экспериментальных работ были обработаны скважины с низким дебитом и коротким межремонтным циклом. По результатам испытаний определены эффективные концентрации и объемы декольматирующих растворов для химической обработки скважин.

Эффективность метода обусловлена высокой химической реакционной способностью декольматирующего раствора по отношению к кольматирующим компонентам в прифильтровой зоне пласта, так как подача раствора осуществляется непосредственно в фильтр скважины. В результате достигнуты высокие значения межремонтного цикла скважин и снижение материальных затрат на проведение РВР по сравнению с традиционными методами.

Научно-технологическое сопровождение получения закиси-окиси урана по передовой технологии пероксидного осаждения

В течение ряда лет ИВТ проводил исследования возможности пероксидного осаждения урана из товарных регенератов. Разработанный способ получения товарных концентратов урана позволил усовершенствовать действующую технологическую схему и сократить количество переделов. Результаты свидетельствуют о возможности стабильного получения ХКПУ, соответствующего международному стандарту ASTM C 967, безэкстракционным методом.

ИВТ были проведены полупромышленные испытания сорбционно-осадительной технологии, по результатам которых разработан типовой технологический регламент.

В настоящее время ИВТ осуществляет научно-технологическое сопровождение процесса получения готовой продукции методом пероксидного осаждения на предприятиях ТОО «Каратау», ТОО «ЮГХК», ТОО «Аппак». В ТОО «Каратау» проведены работы по организации процесса осаждения в непрерывном режиме. Отработаны оптимальные режимы сушки и прокалки пероксида урана.

Использование технологии нанофильтрации для повышения эффективности процессов переработки продуктивных растворов

Актуальной задачей в технологии урана является отделение и возвращение в технологический процесс серной кислоты, содержащейся в товарном десорбате, перед осаждением урана. Эта задача может быть решена с использованием мембранных процессов разделения и концентрирования. Достоинствами мембранных процессов являются относительная простота аппаратурного оформления, отсутствие применения дополнительных реагентов, малые объемы образующихся жидких отходов.

Проведенные эксперименты по нанофильтрации товарного десорбата показали принципиальную возможность разделения урана и серной кислоты. Нанофильтрация десорбата позволяет достичь увеличения концентрации урана в 4 раза с одновременным снижением относительного содержания кислоты на 60 %. Концентрирование урана с одновременным снижением избыточного содержания кислоты приводит к повышению эффективности пероксидного осаждения и уменьшению удельного расхода гидроксида натрия.

Реализация технологии отработки удаленных участков и локальных залежей путем использования специально разработанного мобильного комплекса

ИВТ разработан и изготовлен мобильный комплекс, предназначенный для промышленного извлечения металлов из небольших месторождений и промышленных отходов, по своим техническим характеристикам не имеющий аналогов в мире.

Интеллектуальная собственность на мобильный комплекс защищена 2 патентами на изобретение.

Мобильный комплекс может быть использован для освоения локальных и удаленных месторождений небольшой мощности, имеет возможность работы в автономной режиме с применением дизель-генератора, без подключения к электросетям.

Быстрый монтаж и демонтаж мобильного комплекса позволяет в кратчайшие сроки производить передислокацию на новые производственные участки.

Имеется возможность получения различной готовой продукции (насыщенная ионообменная смола, десорбат, твердый продукт). Предусмотрено увеличение мощностей по переработке в зависимости от производственных планов предприятия.

Управление мобильным комплексом осуществляется с диспетчерского пульта, расположенного в специально оборудованном контейнере или дистанционно через специальный канал связи.

ИВТ предлагает услуги по разработке аналогичных мобильных комплексов для добычи редких и редкоземельных металлов, в первую очередь, из техногенных минеральных образований.

Научные исследования и технологические разработки новых производств по попутному извлечению редких и редкоземельных металлов на месторождениях АО «НАК «Казатомпром»

ИВТ проведены работы по поиску информационных материалов о месторождениях лантаноидов, тантала, ниобия, молибдена и бериллия с целью определения уровня минерально-сырьевой базы РЗЭ в СНГ, геолого-экономических характеристик месторождений России, Украины, Киргизии и Казахстана. Созданы электронные базы данных в формате Microsoft Access «Месторождения лантаноидов Казахстана» (307 Мб) и «Месторождения Ta, Nb, Mo, Be Казахстана» (396 Мб).

Разработаны Методики выполнения измерений определения содержаний рения и редкоземельных металлов в различных продуктах уранового производства. Проведено изучение суммарных и индивидуальных содержаний редкоземельных металлов и рения, а также их распределения по технологическим стадиям сорбционного передела.

Для организации попутного извлечения рения, скандия и РЗМ из маточных растворов сорбции урана предложено несколько вариантов комбинированных технологических схем.

В результате проведения данной работы Казатомпром получит возможность реализации проектов по созданию новых производств и расширению номенклатуры выпускаемой продукции. Разработка новых технологий добычи сопутствующих элементов является залогом успешного развития Компании в долгосрочной перспективе и позволяет наиболее полно использовать имеющиеся сырьевые ресурсы.

Совершенствование системы управления интеллектуальной собственностью и организация изобретательской деятельности

ИВТ на постоянной основе ведет сопровождение изобретательской деятельности предприятий Компании, подает заявки на объекты промышленной собственности для получения охранных документов на изобретения и полезные модели, на регистрацию объектов авторского права.

Получено и сопровождается 182 охранных документов, из них правообладателем 73 патентов является ИВТ.

Создана компьютерная система База знаний на технологической платформе SharePoint Portal Server 2013, рассчитанной на крупные корпорации. Получено свидетельство о государственной регистрации объекта интеллектуальной собственности «Компьютерная система «База знаний НАК «Казатомпром». База знаний была продемонстрирована представителям МАГАТЭ и получила положительный отзыв.

Как видно, ИВТ активно разрабатывает и внедряет прорывные инновационные технологии, направленные на обеспечение экономической эффективности и повышение конкурентоспособности атомной промышленности.

Вероятностно-детерминированное отображение как естественнонаучная основа понимания, созидания и управления технологическими процессами

Малышев В.П.[1], Макашева А.М.[1], Бектурганов Н.С.[2], Кажикенова С.Ш.[3]
([1]Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ХМИ им. Ж. Абишева», г. Караганда, Казахстан, [2]Казахстанская академия естественных наук, г. Алматы, Казахстан, [3]Карагандинский государственный технический университет, г. Караганды, Казахстан)

Дан обзор различных вариантов вероятностно-детерминированного отображения процессов самоорганизации и построения математических моделей в области планирования эксперимента; равновесно-кинетического анализа химических реакций; прочности и измельчения материалов; пластической деформации, вязкости и текучести, а также испаряемости на основе единой концепции хаотизированных частиц для твердого, жидкого и газообразного состояний вещества; энтропийно-информационного анализа сложных иерархических систем и естественнонаучного мировоззрения.

Ключевые слова: вероятностно-детерминированное отображение, математическая модель, самоорганизация, естественнонаучное мировоззрение.

Как известно, наиболее оригинальные знания появляются на стыке наук, углубляя понимание и служа основой созидания новых закономерностей и технологий. Так что же можно ожидать от соединения вероятностного и детерминированного подходов – самых мощных инструментов естествознания?

Такой объединенный подход постепенно сложился в практике научных и прикладных исследований карагандинского Химико-металлургического института в течение более чем шестидесяти лет его работы при участии нескольких поколений ученых. Поначалу, то есть в шестидесятых годах прошлого столетия, вероятностно-детерминированный подход сформировался благодаря критическому анализу математических методов планирования эксперимента, основанных на чисто статистических, вероятностных приемах подготовки и обработки опытных данных с получением многофакторных математических моделей. Попытка практического использования таких моделей приводила к получению абсурдных результатов при экстраполяции в неизученные области факторного пространства, а именно отрицательных и сверх 100 %-ных величин по степени превращения веществ, или же ненулевых результатов при нулевых значениях факторов. Потребовалось такое вмешательство в процедуру математического планирования эксперимента, чтобы эти недостатки были исключены за счет учета физического смысла, то есть детерминации частных и обобщенных зависимостей. В результате стало возможным использование вероятностно-детерминированных моделей для кинетического, термодинамического и технологического анализа вплоть до расчета обжиговых печей на основе многофакторной модели элементарного объема слоя [1, 2]. Это разнообразие, по-видимому, обязано тому, что, как удалось обосновать, оно следует из методологической взаимосвязи плана эксперимента и математической модели с универсальным принципом неопределенности Бора-Гейзенберга [3]. До сих пор вероятностно-детерминированное планирование эксперимента продолжает активно использоваться различными авторами в различных целях [4-7], а также в учебном процессе вузов.

Новые возможности обработки экспериментальных данных появились для закрытых систем, в которых реакции идут без вывода продуктов, то есть с определенным тормозящим влиянием скорости обратной реакции, например, в

автоклавных условиях. В этом случае процесс можно проводить вдали от равновесия, а равновесные концентрации определять на основе случайно-поисковых процедур с помощью строго детерминированной математической модели, учитывающей скорости прямой и обратной реакций, адаптируя эту модель к экспериментальным данным по наибольшему коэффициенту корреляции [8-11]. Этим методом в дальнейшем обосновывались оптимальные режимы новых технологических процессов [12, 13].

Соединение вероятностных и детерминированных начал позволило открыть новое понимание прочности материалов. При таком подходе прочность выражается вероятностью сохранности, а разрушаемость – вероятностью противоположного события. То есть при любой нагрузке есть определенная вероятность как разрушения, так и сохранности, и эти вероятности зависят от соотношения энергии нагрузки и энергии образующейся поверхности разрушения. При этом технологически важным оказывается прямое отождествление вероятности и сохранности с выходом целых кусков, а вероятности разрушения – с выходом разрушенного материала, в то время как обычно для этого использовались косвенные характеристики – критическая нагрузка и критическая высота падения. В новом представлении прочности появилась возможность расчета комбинированного или многократного воздействия различных нагрузок по закономерностям теории вероятностей с получением обобщенных величин разрушения и сохранности при технологической транспортировке и движении материала в бункерах и металлургических аппаратах [14]. Соединение энергетического (детерминированного) и вероятностного (случайного, стохастического) подходов дало название и новой, энерго-стохастической теории прочности. Использование этой теории позволило задавать минимально необходимый расход дорогостоящего импортируемого связующего для гранулирования сульфидных концентратов и их переработки с обеспечением допустимой степени разрушения [15, 16].

Но оказалось, что эта теория только частично объясняет парадоксы измельчения руды в шаровых барабанных мельницах, работающих с очень низким энергетическим кпд. Лишь более общее решение проблемы позволило, сохраняя энергостохастический подход к акту разрушения зерен при соударениях с металлическими шарами, создать полную вероятностную модель процесса с дополнительным учетом концентрационного и стерического факторов, как это принято в теории молекулярных соударений. При этом низкий энергетический кпд измельчения получил объяснение как результат противодействия активационного (разрушающего) и стерического (экранирующего) вероятностных факторов [17-20]. В целом же впервые удалось объяснить все парадоксы измельчения в шаровых, стержневых и мельницах самоизмельчения в рамках единой вероятностной теории скорости химических, физических и механических превращений [21] и применить математическую модель процесса для контроля и управления работой промышленных мельниц [22, 23].

Успешное применение вероятностной теории в дополнение к детерминированному физико-химическому обоснованию и пониманию различных процессов и состояний веществ указывало на существование единой их природы и единой вероятностной основы. Таковой оказалось распределение, или энергетический спектр, Больцмана, одинаково применимое для описания распределения энергии хаотического, то есть теплового, движения частиц не только в газообразном, но и в конденсированном – твердом и жидком – состояниях [24]. На этом основании была выдвинута концепция хаотизированных частиц, состоящая в формировании твердой, жидкой и газообразной фаз за счет преодоления или непреодоления тепловых барьеров хаотизации при достижении критических соотношений кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных взаимопревращающихся по тепловой энергии частиц в точках плавления и кипения при сохранении виртуального присутствия всех названных классов в каждом агрегатном состояний [25].

Для твердого состояния удалось обосновать пластичность металлов присутствием определенной доли жидкоподвижных частиц и связать эту долю с оптимальной температурой Бочвара-Таммана, а также с уравнением Шредера для растворимости твердых веществ [26], что позволило впервые определить энергетический кпд пластической деформации для прокатных станов и внедрить метод и прибор для контроля и управления процессом производства медной катанки [27].

Для жидкого состояния была разработана вероятностная кластерно-ассоциатная модель вязкости и текучести в полном диапазоне жидкого состояния веществ [28], при этом дав новое понимание уравнению Френкеля [29], фактически относящемуся к текучести, и распространив эту модель на отображение вязкости сплавов с помощью диаграммы состояния [30].

Для газообразного состояния предложена и использована вероятностная модель равновесного давления пара над конденсированными фазами в полном диапазоне их устойчивости от нуля до точки кипения [31], при полной согласованности температуры и теплоты, а также давления пара на границах этого диапазона в соответствии с базовыми закономерностями термодинамики.

Полученные результаты свидетельствуют о плодотворности вероятностно-детерминированного отображения, которое может быть развито в еще более обобщенной форме энтропийно-информационных отношений и инвариантов самоорганизации, а также естественнонаучного мировоззрения [32-35].

Так, казалось бы, такие отдаленные области человеческой деятельности как технология получения каких-либо продуктов и энтропийно-информационный анализ процессов самоорганизации на самом деле связаны самым непосредственным образом. Дело в том, что развитие технологий происходит не одномоментно, а чаще на протяжении столетий и даже тысячелетий, складываясь из совершенствования различных взаимосвязанных переделов от добычи сырья до получения из него высококачественного продукта. В этом процессе прямо или косвенно участвуют десятки и сотни поколений людей, постепенно внося лепту в тот или иной передел, будучи мало связанными непосредственно друг с другом. Получается так, что технология развивается как бы сама по себе, становясь все более организованной, или точнее сказать – самоорганизованной.

Подобное происходит в и других сферах деятельности, например, в физике или математике, и часто бывает так, что проблема ставится одним поколением, а решается другим или остается потомкам. Независимость, автономность процесса накопления знаний или развития технологий проявляется и в том, что одно и то же решение проблемы достигается разными людьми, часто без знакомства друг с другом. Так или иначе, но самоорганизация происходит таким образом, что объект самоорганизации становится более совершенным и менее неопределенным.

В настоящее время уже нашлась мера совершенства и несовершенства. Это информация и энтропия. Они тесно взаимосвязаны, поскольку информация понимается как мера устраненной неопределенности, то есть энтропии. Сама же энтропия может быть рассчитана только на основе понятия вероятности. Следовательно, если выразить какие-либо характеристики технологий языком вероятности, то их можно связать с общими энтропийно-информационными закономерностями самоорганизации.

Эти общие закономерности состоят в том, что переход системы с одного уровня самоорганизации на другой происходит при скачкообразном увеличении отношения информации к энтропии. В относительном измерении диапазон этих изменений составляет от нуля до единицы с постепенным сближением и сглаживанием скачков, что диктуется рациональной целочисленной соразмерностью прироста информации и убыли энтропии.

Таким образом, имеется универсальная идеальная система уровней самоорганизации любых систем, обеспечивающая гармоничную взаимосвязь всех

уровней и системы в целом. Каким же образом может быть согласована с такой идеальной иерархией реальная технологическая система?

Прежде всего, необходимо перевести самые характерные технологические показатели на язык теории вероятности. Это содержание какого-либо целевого компонента и его извлечение на переделах и в целом. Содержание можно трактовать как вероятность обнаружения компонента в передельном продукте с переводом процентов в доли единицы. Извлечение компонента – это вероятность перехода компонента из одного передельного продукта в более высокий другой также в долях единицы. При этом становится возможным выразить объединенный вероятностный показатель содержания-извлечения по каждому переделу и непосредственно сопоставить его с соответствующим уровнем самоорганизации идеальной системы. Рассчитав коэффициент корреляции между реальной и идеальной системами, по показателям их уровневой самоорганизации можно, во-первых, определить степень совершенства (или несовершенства) анализируемой системы и, во-вторых, сопоставить между собой конкурирующие системы. Такая работа была проведена на примере энтропийно-информационного анализа технологий в черной и цветной металлургии и показала эффективность подобного анализа и – главное! – более глубокий смысл самого понятия технологии как объекта самоорганизации [33, 36].

Фундаментальное значение энтропии, по отношению к которой даже такая универсальная характеристика, как информация, находится по разности между максимально возможным и текущим значением энтропии, тем не менее оставляло без ответа – а в чем же выражается это максимальное значение для термодинамических систем? Существующие термодинамические функции, обосновывающие повышение энтропии с увеличением температуры, устремляли энтропию в бесконечность. В то же время эта тенденция сопровождалась оговоркой, что для конечного числа частиц, например, для моля вещества, энтропия не может быть бесконечной. Ответ был найден в наших работах [37-40], в которых было показано, что при бесконечно высокой температуре термодинамическая система вырождается в чисто информационную, когда каждая частица имеет отличный от других уровень энергии, и по этому признаку энтропия системы определяется только числом частиц, и для моля вещества – числом Авогадро. Благодаря этой новой фундаментальной постоянной удалось уточнить форму и содержание температурных зависимостей всех термодинамических функций, а значит и поведение вещества при нагревании, особенно в области сверхвысоких температур и при воздействии релятивистских эффектов.

Энтропийно-информационный анализ мировоззренческих проблем также оказался плодотворным, однако он заслуживает специального рассмотрения ввиду более сложной согласованности привычных социальных и новейших естественнонаучных понятий [34, 35].

Источники

1. Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1977. – 37 с.
2. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. – 116 с.
3. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента // Вестник АН КазССР. – 1983. – № 1. – С. 56-59.
4. Ямпуров М.Л., Лайнер Ю.А., Балмаева Л.М. Взаимодействие обожженной углистой поряды с серной и соляной кислотами // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2000. – № 2. – С. 26-30.
5. Журавлева С.С., Павлова Е.И., Ильяшевич В.Д., Павлов Е.А. Использование метода вероятностно-детерминированного планирования для оптимизации процесса

получения порошков серебра // Третий межд. конгресс «Цветные металлы – 2011». Раздел V. Производство благородных металлов. – Красноярск, 2011. – С. 446-447.
6. Фомин В.Н., Ковалева А.А., Алдабергенова С.К. Использование многофакторной переменной в методе вероятностно-детерминированного планирования эксперимента // Вестник КарГУ. Сер. хим. – 2017. – № 3(87). – С. 91-100.
7. Акбердин А.А., Ким А.С. Султангазиев Р.Б. Планирование численного и физического эксперимента при моделировании технологических процессов // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61. – № 9. – С. 737-742.
8. Малышев В.П., Беляев С.В., Бектурганов Н.С., Кульжанов А.Т. Определение кинетических и термодинамических характеристик растворения диоксида кремния // Журнал физической химии. – 1984. – Т. 58. – № 10. – С. 2451-2455.
9. Шкодина Т.Б., Альжанова Х.А., Малышев В.П., Шкодин В.Г. Термодинамика сорбции рения из сильнощелочных растворов на анионите // Журнал физической химии. – 1986. – № 3. – С. 723-725.
10. Малышев В.П., Радиошкина Т.В. Уточнение метода равновесно-кинетического анализа химических реакций // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71. – № 4. – С. 625-627.
11. Малышев В.П., Шкодин В.Г. Равновесно-кинетический анализ химических процессов. – Алма-Ата: Ғылым, 1990. – 112 с.
12. Шкодин В.Г., Абишев Д.Н., Бектурганов Н.С. Щелочное обескремнивание сырья. – Алма-Ата: Наука, 1984. – 200 с.
13. Каримова Л.М., Каримов Р.М. Равновесно-кинетический анализ. Процедуры расчета и применение. – Saarbrucken: LAP, 2014. – 72 с.
14. Малышев В.П., Телешев К.Д., Нурмагамбетова (Макашева) А.М. Разрушаемость и сохранность конгломератов. – Алматы: НИЦ Ғылым, 2003. – 336 с.
15. Каримова Л.М. Получение вероятностной модели динамической прочности окатышей чернового медного концентрата из забалансовой руды // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2012. – № 4(40). – С. 19-22.
16. Телешев К.Д. Определение расходных характеристик лигносульфонатов при гранулировании дисперсных материалов // Промышленность Казахстана. – 2002. – № 2(11). – С. 81-83.
17. Малышев В.П. Новый аспект в теории измельчения руд и управления этим процессом // Обогащение руд. – 1995. – № 4-5. – С. 4-14.
18. Малышев В.П., Турдукожаева (Макашева) А.М., Бектурганов Н.С., Кайкенов Д.А. Вероятностные и информационные закономерности измельчения руд в шаровых мельницах // Вестник КНАЕН. – 2013. – № 4. – С. 30-39.
19. Малышев В.П., Макашева А.М., Зубрина Ю.С. Влияние противодействия стерического и активационного факторов на эффективность процесса измельчения // Обогащение руд. – 2016. - №1. – С. 22-26.
20. Малышев В.П., Макашева А.М., Кайкенов Д.А., Зубрина Ю.С. Случайная природа и вероятностная модель измельчения материалов. – М.: Научный мир, 2017. – 260 с.
21. Malyshev V.P., Makasheva A.M., Zubrina Y.S. United Probabilistic Nature and Model of Chemical and Mechanical Reactions of Consecutive Destruction of Substance // American Journal of Phisical Chemistry. – 2015. - №4. – С. 42-47.
22. Малышев В.П., Макашева А.М., Бектурганов Н.С., Токбулатов Т.Е., Кравченко В.Г., Кайкенов Д.А. Использование вероятностной модели измельчения для анализа и прогнозирования результатов работы промышленной мельницы // Обогащение руд. – 2014. – № 4. – С. 3-7.

23. Малышев В.П., Юн А.Б., Синянская О.М., Зубрина Ю.С. Адаптация вероятностной модели измельчения к работе шаровых барабанных мельниц // Цветные металлы. – 2017. – № 10. – С. 17-24.
24. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. – М.: Высш. школа, 1983. – С. 2011.
25. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М. Концепция хаотизированных частиц как основа единого отображения твердого, жидкого и газообразного состояний вещества // Вестник КазНУ, сер. хим. – 2004. – № 3(35). – С. 53-67.
26. Малышев В.П., Абдрахманов Б.Т., Нурмагамбетова А.М. Плавкость и пластичность металлов. – М.: Научный мир, 2004. – 148 с.
27. Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Нурмагамбетова А.М., Сулейменов Т. Разработка единой теории хаотизированных частиц для твердого, жидкого и газообразного состояний и ее применение для совершенствования технологии, увеличения производства и повышения качества черновой меди и медной катанки // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. – 2007. – № 2(46). – С. 55-66.
28. Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Турдукожаева А.М. Вязкость, текучесть и плотность веществ как мера их хаотизации. – М.: Научный мир, 2012. – 288 с.
29. Малышев В.П., Макашева А.М. Распределение Больцмана как основа универсального выражения энергии активации вязкого течения, химических реакций и механического разрушения // Цветные металлы. – 2018. – № 10. – С. 6-12.
30. Малышев В.П., Макашева А.М. О возможности описания динамической вязкости в зависимости от состава сплава и температуры по диаграммам состояния // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61. – № 9. – С. 743-749.
31. Малышев В.П., Турдукожаева А.М., Оспанов Е.А., Саркенов Б. Испаряемость и кипение простых веществ. – М.: Научный мир, 2010. – 304 с.
32. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. – Алматы-Караганда: Ғылым, 1994. – 376 с.
33. Малышев В.П., Кажикенова С.Ш. Информационный анализ иерархических систем // Новости науки и технологий. (Беларусь). – 2009. – № 1(10). – С. 20-24.
34. Малышев В.П. Наука и религия. Без противоречий // Вестник КНАЕН. – 2015. – № 3. – С. 53-57.
35. Малышев В.П. Единый мир. Стихийность. Управляемость. Свобода. Паразитизм. – М.: Научный мир, 2012. – 216 с.
36. Кажикенова С.Ш. Энтропийно-информационный анализ иерархической структуры технологических переделов в металлургии. Автореф. докт. дисс. 05.16.08. – Караганда, 2010. – 38 с.
37. Маылшев В.П. Основы термодинамики вещества при бесконечно высокой температуре. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 64 с.
38. Малышев В.П., Бисенбаева Ш.А., Мулдахметов З.М. Об информационном вырождении термодинамической системы при изобарическом нагревании до бесконечно высокой температуры // Доклады АН СССР. – 1991. – Т. 318. – № 2. – С. 368-371.
39. Malyshev V.P., Kuspekova Sh.A., Nurmagambetova A.M.. Thermodynamics of matter at infinite high temperature // 5th World Congress of Theoretically Oriented Chemists "WATOC'99", London, 1999. – P. 222.
40. Нурмагамбетова А.М. Моделирование термодинамических функций одноатомного идеального газа в неограниченном диапазоне температур на основе теории соударений, релятивистских и квантовых эффектов. Автореф. дисс. канд. 02.00.04. – Караганда, 2001. – 30 с.

Отечественная база цветной промышленности: проблемы комплексной переработки полиметаллического сырья с высоким содержанием примесей

Набиева А.А., Куленова Н.А.
(Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д.Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан)

Рациональное комплексное использование минерального сырья является актуальной вопросом в современной металлургии. При комплексной переработке полиметаллического сырья утилизация мышьяка в виде малоопасного отхода при разумных экономических затратах остаётся одним из основных и приоритетных задач исследователя. В данной работе изучены проблемы комплексной переработки сложных видов сырья. Произведён анализ проблем возникающих при металлургической переработке концентратов полиметаллических руд.

Ключевые слова: полиметаллические руды, мышьяк, примеси, комплексная переработка

Вопрос рационального комплексного использования минерального сырья является актуальной темой в современной металлургической промышленности. Постепенное истощение имеющихся запасов руд цветных металлов с высоким содержанием основного компонента и низким содержанием примесей приводит к необходимости внедрения изменений в существующие классические технологические схемы горно-металлургических производств, и вовлечения в переработку сложных видов сырья. В металлургии цветных металлов к сложным видам сырья, требующим коплексной переработки, можно отнести полиметаллическое сырьё рудного Алтая.

Всего выделяют десять рудных районов Алтая: Змеиногорский, Лениногорский (Риддер), Зыряновский (Алтай), Прииртышский, Шемонаихо-Верхубинский, Бухтарминский, Вавилонский, Курчумско-Маралихинский, Тургусун-Хамирский и Южно-Алтайский [1].

Лениногорский (Риддер), Зыряновский (Алтай) и Прииртышский рудные узлы являются важнейшими горнопромышленными районами и характеризуются относительно высокой изученнностью. Одной из общих черт металлогении указанных районов является комплексный характер их минерализации, представленной преимущественно медью, цинком, свинцом, золотом, серебром, железом, серой. Они являются типичными комплексными рудными районами, в которых пространственно сочетаются месторождения полиметаллических, железных (магнетит, гематит) и медных руд [1].

Общими геохимическими особенностями полиметаллического пояса являются следующие: резкое преобладание в комплексе привносимых постмагматическими растворами металлов главных халькофиллов, которым сопутствует золото, серебро и в малых количествах платиноиды; повсеместное участие в качестве главного компонента в метасоматических процессах, наряду с кремнезёмом, углекислотой, щелочными землями и щелочами, также серы кристаллизующейся в форме сульфидов и сульфатов; обилие в постмагматических образованиях железа, которое в зависимости от изменения режима кислорода и серы выпадает то окисной и закисной формах, то в виде недосыщенных (пирротин) или насыщенных (пирит, мельниковит-пирит) серой сульфидов; широкое распространение в рудах характерных элементов-спутников: кобальта в скарновых и гидротермально-метасоматических высокотемпературных залежах, кадмия, сурьмы, мышьяка, висмута, ртути, индия, таллия, теллура, селена и других в медно-цинковых и полиметаллических месторождениях средне- и низкотемпературных типов [1].

В соответствии с вышеизложенным, полиметаллические руды Рудного Алтая помимо основных ценных компонентов, имеющих экономическую ценность, содержат также и большое количество элементов-спутников и вредных примесей в связи с чем высокая эффективность разработки полиметаллических месторождений достигается лишь при комплексной переработке руд с извлечением всех ценных компонентов и стабилизацией вредных примесей.

Одной из основных проблем переработки полиметаллического сырья является вопрос утилизации мышьяка, так как ограниченный спрос на металлический мышьяк и его соединения предопределяет необходимость выделения его в малотоксичные, слаборастворимые и неокисляющиеся формы [2].

Произведён анализ проблем возникающих при металлургической переработке концентратов полиметаллических руд на примере металлургического комплекса включающего медное и свинцовое производства.

Схема переработки медьсодержащего полиметаллического сырья включает первичную плавку в печи с верхней погружной фурмой с получением богатых серосодержащих газов и шлакоштейнового расплава с последующим разделением расплава в электропечи на шлак и штейн, штейн далее конвертируют в черновую медь с последующей её очисткой от примесей на стадии огневого рафинирования с завершающей стадией электролиза продуктом которого является товарная катодная медь.

На медном производстве мышьяк необходимо удалять на ранних стадиях пирометаллургического процесса, так как он имеет сильную структурную взаимосвязь с медью. Нормальный потенциал мышьяка близок к нормальному потенциалу меди, поэтому в процессе электролиза мышьяк является наиболее вредной примесью. При увеличенных концентрациях мышьяк может осаждаться вместе с медью на катоде [3].

Зачастую мышьяк в электролите вступает в реакцию гидролиза и образует мелкие хлопья желатинообразного шлама, который механически осаждается на катоде и снижает качество меди.

Мышьяк известен в основном из-за своего негативного влияния на здоровье человека и окружающую среду, но его присутствие в товарном продукте даже в ничтожно малых количествах вызывает негативное влияние на электрические и механические свойства меди. Например, медь содержащая 0,05 % As, показывает снижение электропроводности на 15%, при 0,1% на 25%, а при 0,2% на 37% в сравнении с чистой металлической медью. Касательно механических свойств было доказано, что мышьяк, наряду с другими примесями, такими как свинец, селен, сера, висмут и теллурий негативно влияет на смягчающие свойства меди, что отрицательно влияет на закалку меди [4].

При переработке медного сырья по вышеуказанной схеме около 90% мышьяка возгоняется в богатые серосодержащие газы и улавливается в пылях радиационной и конвективной частей котла утилизатора и в пылях электрофильтра, далее пыли направляются на гидрометаллургическую переработку со стаблизацией мышьяка в форме мышьяково-железистого осадка. Остаточный мышьяк переходит в пылегазовую смесь на стадиях конвертирования и анодного рафинирования и также вовлекается в дальнейшую переработку. Частично мышьяк остаётся в составе анодной меди и переходит в электролит. Таким образом, около 90% мышьяка при производстве меди по вышеуказанной схеме переходит в пылегазовую смесь и эффективно выводится из технологической цепочки не приводя к рециркуляции примеси между свинцовым и медным производствами.

Схема переработки свинца включает в себя первичную плавку свинецсодержащих полиметаллических концентратов в печи с верхней погружной фурмой с получением богатых серосодержащих газов и богатого свинецсодержащего шлака. Богатый свинецсодержащий шлак далее перерабатывают на шахтных печах восстанавливая

оксид свинца до металла и получая веркблей. Веркблей далее направляется на рафинацию с целью очистки от примесей меди, теллура, серебра, золота, мышьяка, сурьмы, висмута. После стадий очистки чернового свинца от примесей свинец разливают в чушки и получают товарный чушковый свинец.

По данной технологический схеме на свинцовом заводе ~84% мышьяка выделяется на стадии грубого обезмеживания в сухие медистые шликеры, которые далее перерабатываются с целью разделения на свинцовый и медный продукты на электропечи. Продуктами электроплавки являются штейно-шпейзовая смесь, направляемая на медный завод и черновой свинец, который направляется обратно на рафинацию свинца. Мышьяк, имея высокое сродство к меди, распределяется в штейно-шпейзовую смесь (более 50%), однако в связи с присутствием серы в системе медь преимущественно реагирует с ней, оставляя часть мышьяка в черновом свинце. Таким образом, при электроплавке происходит «размазывание» мышьяка между продуктами процесса, что приводит к циркуляции мышьяка между свинцовым и медным производствами.

Основным промпродуктом приводящим к циркуляции этой примеси между заводами является штейно-шпейзовая смесь электроплавки сухих медистых шликеров свинцового производства, куда распределяется около 55% мышьяка от общей его загрузки на свинцовый завод. На медном заводе штейно-шпейзовая смесь является нежелательным сырьем к переработке так как шпейза имеет свойство разъедать футеровку печных агрегатов. Штейно-шпейзовая смесь является продуктом энергозатратного процесса электроплавки и содержит лишь ~55% мышьяка от загрузки на свинцовый завод, тогда как исходный материал (сухие медистые шликеры) содержит ~84% As загружаемого на завод.

Таким образом, на основе проведённого анализа состояния проблемы циркуляции мышьяка на свинцовом и медном производствах определена необходимость поиска альтернативных способов переработки сухих медистых шликеров свинцового производства.

Изучению проблемы переработки мышьяксодерщих материалов посвящено множество научных работ и существуют различные способы утилизации и стабилизации мышьяка. Несмотря на это, вопрос переработки сухих медистых шликеров процесса обземеживания веркблея с целью вывода мышьяка малоизучен. Причиной является изменение распределения мышьяка между черновым свинцом и сухими медистыми шликерами на стадии грубого обезмеживания веркблея связанное с модернизацией схемы производства свинца.

Классический способ переработки свинцового сырья включает в себя агломерирующий обжиг с последующей шахтной плавкой агломерата, рафинацией получаемого веркблея и производством товарного чушкового свинца. Замена агломашины на печь с верхней погружной фурмой, и увеличение загрузки меди на свинцовое производство приводит к определённым изменениям в распределении мышьяка по продуктам грубого обезмеживания веркблея. А именно, если ранее технологическая схема предполагала распределение мышьяка в черновой свинец на стадии грубого обезмеживания веркблея, далее перевод мышьяка в первые щелочные плавы на стадии первого щелочного рафинирования с последующей переработкой первых щелочных плавов с получением мышьякового отхода и его дальнейшим захоронением, то по изменённой схеме в процессе грубого обезмеживания веркблея около ~83% As переходит в сухие медистые шликеры, в связи с высоким содержанием меди и практически полным отсуствием серы в веркблее.

Так, актуальность изучения вопросов переработки сухих медистых шликеров с целью вывода мышьяка возникла в результате модернизации технологической схемы свинцового производства, и требует более углубленного изучения.

На рисунке 1 приведена обобщённая схема циркуляции мышьяка между медным и свинцовым производствами на металлургическом комплексе.

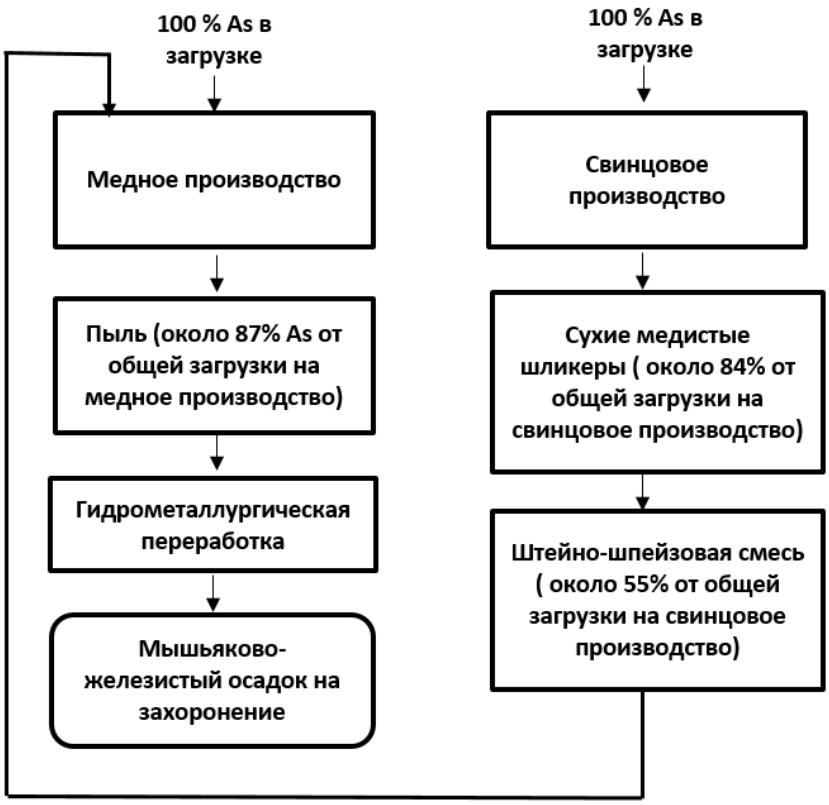


Рисунок 1 – Обобщённая схема циркуляции мышьяка между свинцовым и медным производствами

Таким образом, при анализе вопросов комплексной переработки полиметаллического сырья выведена проблема циркуляции мышьяка между свинцовым и медным производствами. Определена необходимость поиска альтернативных способов переработки сухих медистых шликеров, сравнения с действующим способом плавки в электропечи по параметрам экономичности, воздействия на экологию и получения мышьяка в виде отвального продукта.

Источники

1 Иванкин П.Ф., Иншин П.В., Кузебный В.С. Рудные формации Рудного Алтая // Академия наук Казахской СССР. Алтайский горно-металлургический научно-исследовательский институт. - Алма-Ата: Издательство Академии наук Казахской СССР, 1961. – 281 с.
2 Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В. Мышьяк в цветной металлургии / Под ред. С.С. Набойченко. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 240 с. ISBN 5 – 7691 – 1486 – X.
3 Рцхиладзе В.Г. Мышьяк. Изд-во «Металлургия», 1969 г.
4 Валенцуэла А., Фитаск К., Санчез М. // Мышьяк в металлургической промышленности. Пятая международная конференция по чистым технологиям в горно-добывающей промышленности, 2000

Сернокислотное выщелачивание окисленной никельсодержащей руды

Назаренко А.Ю., Назаренко И.С. Якушева Т.В.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск, Казахстан)

Изучен вещественный и минералогический состав окисленной никелевой руды. Показана возможность переработки руды методом чанного сернокислотного выщелачивания с переводом на 83 % никеля и 84% кобальта в раствор.

Ключевые слова: окисленная никелевая руда, серная кислота, выщелачивание, извлечение

В Республике Казахстан насчитывается около 40 месторождений силикатных оксидных никелевых руд, представляющих промышленный интерес. Содержание никеля в этих рудах колеблется от 0,6 до 1,4 % и распределено неравномерно в рудных телах месторождений.

Казахстанские никелевые руды в основном можно отнести к типу оксидных силикатных руд. Носителями никеля в рудах являются нонтрониты, керолиты, окислы и гидроокислы железа [1, 2]. Окисленные руды отличаются сложным минералогическим составом и почти полным отсутствием отдельных рудных включений в массе пустой породы. Ввиду этой особенности рудой является вся масса породы.

Силикатные руды отличаются высоким содержанием влаги – в среднем 20-25%, а иногда до 40%. Характерной особенностью этих руд являются также их высокая неоднородность и исключительное непостоянство химического состава по содержанию как никеля, так и пустой породы. Колебания состава наблюдаются даже в массиве одного месторождения. Возможные пределы концентраций компонентов руды следующие, %: 0,5—5,0 Ni; 0,04—0,16 Co; 15-50 SiO_2; 15-65 Fe_2O_3; 2-25 MgO; 5-16 $A1_2O_3$; 0,5-2 CaO. По внешнему виду окисленные никелевые руды похожи на глину. Для них характерны пористое, рыхлое строение, малая механическая прочность кусков, высокая гигроскопичность, рассеянность никеля почти по всем минералам и тесное прорастание одних минералов в другие. Такое физико-химическое состояние окисленных никелевых руд делает невозможным механическое вскрытие индивидуальных минералов, содержащих никель, и следовательно, их отделение от пустой породы при обогащении традиционными методами [1,2].

Для переработки таких руд используется обычно сочетание пиро- и гидрометаллургических способов, таких как автоклавное выщелачивание минеральной кислотой или выщелачивание аммиачными растворами карбоната аммония после селективного восстановительного обжига (метод Caron) [3]. При этом ввиду отсутствия эффективных способов обогащения таких руд обрабатывается, как правило, вся масса руды, в том числе и весьма бедные фракции руды с содержанием никеля и кобальта, близким к отвальному. Это снижает экономичность переработки руд. В случае даже выделения для переработки отдельных фракций руды с повышенным содержанием никеля и кобальта и вывода из процесса в отвалы (отходы) обедненных рудных фракций, не пригодных для экономичного извлечения из них никеля и кобальта традиционными пиро- и гидрометаллургическими способами, происходит существенная потеря ценных металлов.

Минералогический состав исследуемой руды представлен такими минералами как: магнетит, антигорит, кварц, халькопирит, гётит, лизардит, паргазит. Вмещающими породами являются серпентиниты. Химический состав руды, в %: Ni – 1,04; Co – 0,070; Fe – 20,15; SiO_2 – 34,42; Mg – 6,49; Ca – 1,08; Al – 0,95; Cr – 0,29. Никель в руде представлен в форме силикатной минеральной составляющей.

Проведенные исследования направлены на определение принципиальной возможности переработки окисленной никельсодержащей руды одного из месторождений Казахстана гидрометаллургическим способом.

Исследования по выщелачиванию руды при атмосферном давлении проводились на руде различной крупности, при варьировании таких параметров, как температура, концентрация серной кислоты и продолжительность.

Эксперименты были поставлены на руде измельченной до крупности 90% класса минус 0,071 мм. Выщелачивание проводили в стеклянных стаканах при механическом перемешивании с помощью перемешивающего устройства. По окончании выщелачивания пульпа фильтровалась. Растворы выщелачивания анализировали на содержание серной кислоты, никеля, кобальта и железа. Остаток выщелачивания подвергался двукратной промывке раствором серной кислоты с концентрацией 15 г/дм^3 с целью уменьшения потерь никеля и кобальта, сушился и направлялся на химический анализ.

По результатам проведенных исследований, наиболее значимыми факторами процесса выщелачивания являются: начальная концентрация кислоты и температура. Так с повышением температуры с 25 до 90 °С извлечение никеля и кобальта увеличивается на 42,6 % (с 40,5 % до 83,1 %, соответственно), кобальта – на 36,3 % (с 48,4 до 84,7 %), железа – на 39,0 % (с 12,4 до 51,4 %). Расход кислоты при повышении температуры с 25 до 90 °С повышается с 276 до 576 кг/т руды. Увеличение времени выщелачивания с 3 до 6 часов повышает извлечение никеля и кобальта на ~10%. В растворах выщелачивания содержание железа достигает 29,3 г/дм^3, магния – 18,8 г/дм^3, алюминия – 1,56 г/дм^3.

Схемы переработки растворов, основанные на осаждении примесных и основных компонентов в виде труднорастворимых соединений, отрабатывались во ВНИИцветмете при проведении исследований на никелевых рудах ряда месторождений. Схемы в общем виде включают:

– предварительную нейтрализацию растворов известняком;

– гидролитическую очистку растворов от железа, алюминия и ряда других примесей;

– осаждение никеля и кобальта в виде концентратов.

В результате проведенных исследований максимальное извлечение никеля при проведении процесса выщелачивания руды при атмосферном давлении составило 83,1 %, кобальта – 84,7 % (крупность P_{80}=53 мкм, при температуре 90 ^{0}С и начальной концентрации серной кислоты 232 г/дм^3).

Источники

1 Резник, И.Д. Никель:Т.2 / И.Д. Резник, Г.П., Ермаков, Я.М Шнеерсон. – М.: ООО "Наука и технология", 2001. - 468 с.

2 Сизикова Н.В. и др. Исследование вещественного состава и физико-химических свойств оксидных никелевых руд/Н.В. Сизикова, А.В. Павлов, Л.Б. Кушакова, В.Д. Борцов, Т.А. Коковешникова//Комплексное использование минерального сырья. – 2007. – №1. – С. 25-30.

3 Онаев, М.И. Павлов А.В. Выбор рациональной технологии переработки оксидных никелевых руд / М.И. Онаев, А.В. Павлов. //Промышленность Казахстана. – 2005. – №10. – С. 80-82.

Апробация способа переработки медного электролита с получением сульфата никеля

Омаров Х.Б., Абсат З.Б., Омаров Н.Х.
(Карагандинский государственный университет имени Е.А.Букетова, г. Караганда, Казахстан)

Представлены результаты укрупненно-лабораторных испытаний новой технологии переработки медного электролита. Последовательность стадий технологии направлена на максимальное выделение меди в форме основных сульфатов, осаждение мышьяка, сурьмы и висмута псевдобрукитом и получение сульфата никеля. Испытания показали возможность расширения ассортимента продуктов купоросного передела и повышения его эффективности.

Ключевые слова: медный электролит, переработка, основные сульфаты меди, псевдобрукит, сульфат никеля.

Необходимость разработки нового способа переработки медного электролита определяется ужесточением требований экологической безопасности существующих производств, расширением ассортимента выпускаемой продукции, принятием мер по улучшению и оздоровлению состояния окружающей среды вблизи предприятий горно-металлургического комплекса, в том числе медного производства. Существует проблема вывода таких вредных примесей медного электролита, как мышьяк, сурьма и висмут в экологически безопасных формах и обеспечения высокого качества выпускаемых медными предприятиями, продукций [1-3].

На основании проведенных нами экспериментов по комплексной переработке медного электролита с получением в качестве целевого продукта сульфата никеля разработаны технологический регламент и технологическая схема комплексной переработки медного электролита с получением в качестве основного продукта – сульфата никеля (Рисунок).

Процесс переработки медного электролита направлен на создание условий для селективного выделения вредных и нежелательных примесей [4], входящих в состав электролита, что обеспечит эффективное разделение ценных компонентов с целью дальнейшего их использования в технологическом цикле производства меди и получение товарных продуктов. Так как наиболее ценной и преобладающей примесью является никель двухвалентный, то основной целью проведения опытов по комплексной переработке медного электролита являлось отделение никеля из электролита.

В соответствии с разработанной нами технологической схемой, процесс переработки медного электролита с получением никелевого купороса в качестве целевого продукта состоит из четырех основных стадий с последующими стадиями вакуумной фильтрации и кристаллизации конечного продукта:

– нейтрализация и глубокое обезмеживание медного электролита;
– извлечение мышьяка, сурьмы и висмута в твердую фазу псевдобрукитом;
– доокисление двухвалентного железа до трехвалентного;
– глубокая нейтрализация рабочего раствора карбонатом никеля с выделением нерастворимых соединений меди, железа и цинка, и кристаллизация сульфата никеля.

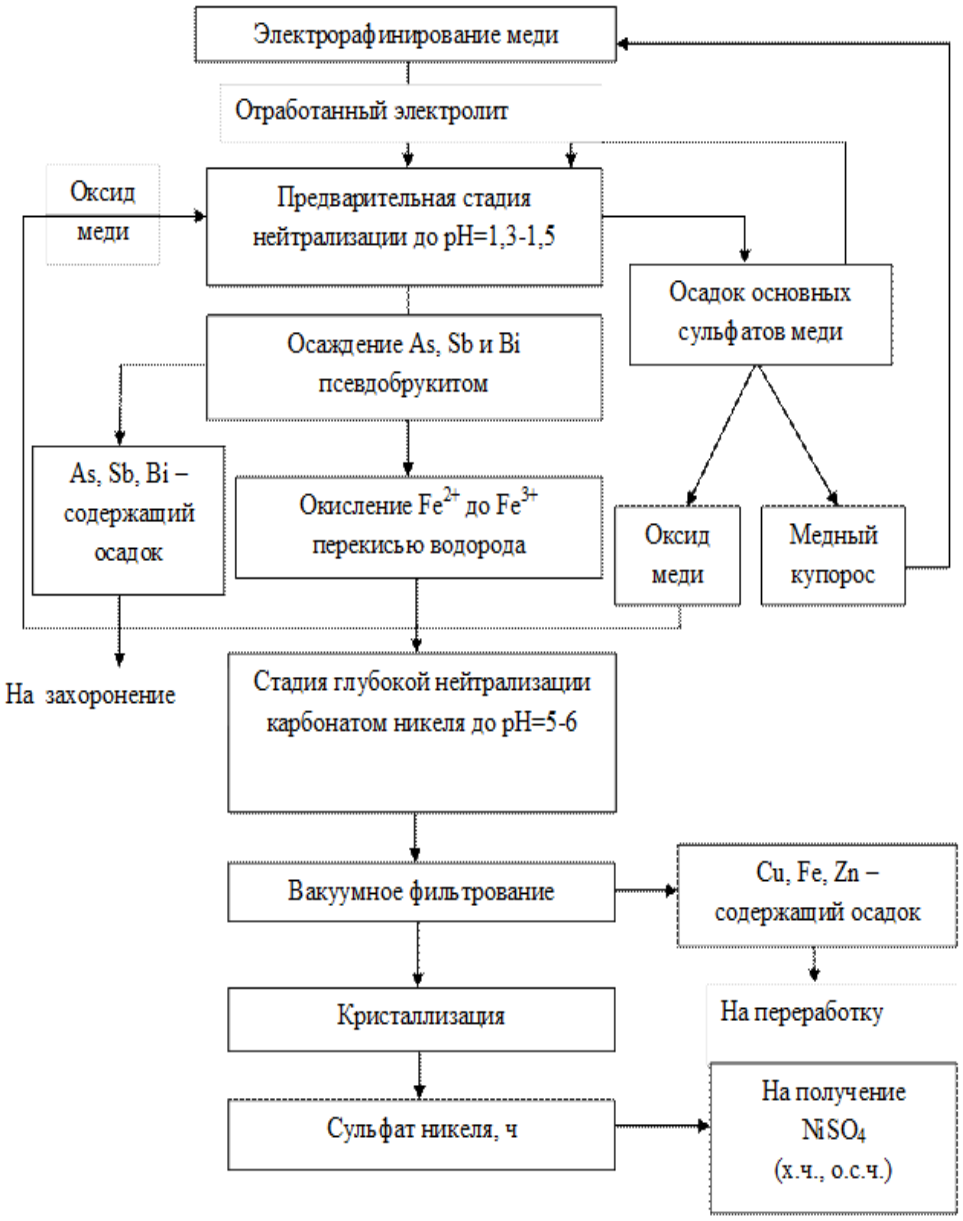


Рисунок – Технологическая схема комплексной переработки медного электролита

Согласно разработанной схеме комплексной переработки медного электролита с получением целевого продукта – сульфата никеля, были проведены укрупненно-лабораторные испытания данной технологии

Объектом испытаний стал технологический сернокислый медьсодержащий раствор корпорации «Казахмыс СМЭЛТИНГ». Количественное содержание основных компонентов технологического раствора (Cu, Ni, H_2SO_4, As, Sb, Bi, Fe, Zn) анализировалось на сканирующем спектрофотометре СПЕКС ССП–705-4, а также на спектрометре СПЕКС ЛАЭС МАТРИКС КОНТИНУУМ, результаты которого представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав электролита

Комп-т	Cu	Ni	H_2SO_4	As	Sb	Bi	Fe	Zn
г/л	51,20	16,98	95,88	14,04	8,63	5,78	9,42	9,17

Укрупненно-лабораторные испытания проводились с объемом медного электролита - 500 мл.

В медный электролит объемом 500 мл добавляли 500 мл воды, и обрабатывали оксидом меди (II) в мольном отношении CuO:Cu (3:1) – 96,15 г. Реакционную массу нагревали в термостатированной ячейке до 98 ^{0}C при постоянном перемешивании в течении 4-х часов. По окончании процесса перемешивания объем раствора уменьшился в 2 раза, раствор был отфильтрован в горячем виде, в результате на фильтре остался осадок основного сульфата меди темно – зеленого цвета в количестве 141,32 г.

Далее полученный основной сульфат меди в количестве 95,88 г использовался для последующей нейтрализации медного электролита объемом для каждого опыта 500 мл. Нейтрализацию свободной серной кислоты проводили 15 мин в термостатированной ячейке при температуре 85 ^{0}C. В течение всего времени проведения опыта замеряли pH раствора. Горячие растворы подвергли вакуумному фильтрованию, затем охлаждали до температуры 20 ^{0}C и в каждом опыте получали основной сульфат меди массой ≈ 130,89 г. Растворы анализировали на остаточное содержание серной кислоты, меди, никеля, мышьяка. Результаты анализов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты процесса нейтрализации медного электролита ($Cu_3(OH)_4SO_4$: H_2SO_4 = 2:1; t = 85 ^{0}C; τ = 15 мин.)

№ опыта	pH		H_2SO_4 (г/л)	Cu (г/л)	Ni (г/л)	As (г/л)
	До опыта	После опыта				
1	- 0,290	1,32	2,35	99,38	34,85	14,03
2	- 0,291	1,42	1,86	100,25	35,28	14,01
3	- 0,292	1,49	1,59	101,16	37,61	14,02

Обезмеживание электролита с получением медьсодержащего осадка

Полученные медно-никелевые маточные растворы повторно разбавляли водой в 2 раза и подвергали обезмеживанию окисью меди (II) при 98 ^{0}C в течение четырех часов и постоянном перемешивании. Навеска оксида меди (II) была взята в мольном отношении CuO:Cu (3:1). Полученный основной сульфат меди в количестве ≈ 553,42 г в каждом опыте использовался для нейтрализации следующей порции электролита, и получения оксида меди и медного купороса. Полученные растворы после нейтрализации и обезмеживания электролита анализировали на остаточное содержание серной кислоты, меди, никеля, мышьяка. Результаты анализов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты обезмеживания медного электролита (CuO: Cu = 3:1; t = 98 ^{0}C; τ = 4 ч.)

№ опыта	pH		H_2SO_4 (г/л)	Cu (г/л)		Ni (г/л)	As (г/л)
	До опыта	После опыта		До опыта	После опыта		
1	1,32	2,18	0,32	99,38	0,16	34,82	14,02
2	1,42	2,23	0,29	100,25	0,12	35,25	14,01
3	1,49	2,44	0,18	101,16	0,11	37,60	14,01

Осаждение мышьяка, сурьмы и висмута проводилась в термостатированной ячейке при температуре 60 ^{0}C, с заданной концентрацией серной кислоты с постоянным перемешиванием в течение одного часа. Использовали полученные растворы объемом по 260 мл каждая. Навеску псевдобрукита брали равной отношению осадителя к мышьяку (1:1) в количестве 14,04 г и подавали двумя порциями [5]. Далее раствор отфильтровывали в горячем виде, полученные фильтраты объемом по 235 мл подвергали анализу на остаточное содержание мышьяка, сурьмы и висмута в них. Результаты анализов на остаточное содержание мышьяка сурьмы, висмута показали, что содержание их в растворах сведено к следовым количествам, то есть, полученные растворы практически полностью очищены от мышьяка, сурьмы и висмута и их соединений.

Далее осуществляли *окисление ионов Fe^2* по строго заданным авторами [6] условиям. Усредненные результаты всех опытов (г/л): C(Feобщ) ≈ 4,71; C(Fe^{3+}) ≈ 0,58; C(Fe^{2+}) ≈ 4,13.

Для окисления ионов Fe^{2+} в ионы Fe^{3+} в растворы объемом 230 мл каждого опыта вводили перекись водорода в количестве 1,65 мл. Затем растворы, после введения перекиси водорода, перемешивали в течение одного часа в термостатированной ячейке при температуре 50-55 ^{0}C. По окончании опытов растворы охлаждали и проводили анализы на общее содержание железа и на Fe^{3+}, результаты всех анализов всех опытов усреднялись (г/л): C(Feобщ) ≈ 4,71 г/л; C(Fe^{3+}) = 4,71. При этих условиях достигнуто полное окисление ионов Fe^{2+} до ионов Fe^{3+}.

С целью очистки рабочих растворов от ионов меди, железа, цинка C(Zn^{2+}) = 4,59 г/л; C(Fe^{3+}) = 4,71; C(Cu) = 0,14 г/л, для осаждения меди, железа и цинка из растворов в них добавили раствор ортофосфорной кислоты в количестве 7,58 мл.

Далее растворы нагревали при перемешивании до 85 ^{0}C, добавляли H_2O в количестве 37,24 мл и нагревали растворы до 90 ^{0}C. В подогретый раствор добавляли карбонат никеля массой 8,57 г. Карбонат никеля с целью глубокой нейтрализации рабочего раствора добавляли порциями. Растворы постоянно перемешивали и выдерживали при температуре 90 ^{0}C, в течение 1,5 часа. При добавлении каждой порции карбоната никеля брали пробу и измеряли pH растворов и только после добавления последней порции карбоната никеля получили pH ≈ 5,85.

Нерастворимые осадки и карбонат никеля, который не вступил в реакцию, отделяли вакуумным фильтрованием. К фильтрату добавляли концентрированную серную кислоту до значения pH ≈ 2,2.

По завершению процесса раствор подвергли вакуумному фильтрованию в горячем виде. На фильтре остался непрореагировавший карбонат никеля и нерастворимые осадки солей меди, железа и цинка массой ≈ 12,62 г. Далее исследуемые растворы охлаждали до температуры 20-23 ^{0}C, в растворе на седьмые сутки начали расти кристаллы сульфата никеля. Кристаллы отделяли от рабочего раствора, промывали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали. В итоге получили ≈ 35,38 г семиводного сульфата никеля, в среднем в каждом опыте.

Произвели расчет среднего выхода целевого продукта сульфата никеля.

Практическая масса полученных кристаллов сульфата никеля составила m($NiSO_4$) ≈ 59,74 г. Масса используемого карбоната никеля для глубокой нейтрализации m($NiCO_3$) = 8,57 г. Теоретическая масса целевого продукта согласно расчетам составила 81,57 г. Таким образом, средний выход целевого продукта сульфата никеля составил 73,24 %, в результате комплексной переработки медного электролита от теоретически возможного:

$$\eta = \frac{59,74}{81,57} \cdot 100\% \approx 73,24\%$$

Полученный в результате укрупненно-лабораторных испытаний сульфат никеля не содержит посторонних примесей, и может быть использован в качестве сырья для получения сульфата никеля марки х.ч., о.с.ч, что в свою очередь подтверждает технологическую значимость проведенных испытаний и действенность технологической схемы комплексной переработки медного электролита (Рисунок).

Таким образом, укрупненно-лабораторные испытания разработанной нами технологии комплексной переработки медного электролита показали ее работоспособность и возможность получения на стадии купоросного передела дополнительного продукта – сульфата никеля.

Испытания показали работоспособность технологии комплексной переработки медного электролита [7] и возможность наряду с получением товарной медной продукцией: основной сульфат меди, оксид меди, медный купорос, расширение ассортимента продуктов купоросного передела на основе никеля – сульфата никеля.

Результаты укрупненно-лабораторных испытаний могут послужить исходными данными для планирования и проведения последующих производственных испытаний технологии комплексной переработки медного электролита.

Источники

1 Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В. Мышьяк в цветной металлургии. Екатеринбург:УрО РАН. - 2004. - 240с.
2 Медиханов Д.Х. Выделение мышьяка в виде арсената железа из реэкстрактов переработки медного электролита // Научно – технический сборник «Новости науки Казахстана»: Алматы, 2003. №. 1. С. 9-16.
3 Каримов К.А. Автоклавная переработка мышьяксодержащих промпродуктов медеплавильного производства. Екатеринбург. - 2016. - 163 с.
4 Омаров Х.Б., Абсат З.Б., Алдабергенова С.К. и др. Исследование процесса осаждения мышьяка из медного электролита псевдобрукитом. Известия вузов. Цветная металлургия. – 2017. - вып 6. -С. 11-19.
5 Патент РК на полезную модель № 2372. Способ очистки медного электролита от мышьяка псевдобрукитом // Омаров Х.Б., Әбсәт З.Б., Алдабергенова С.К. и др. Опубл. в бюл. №18 от 29.09.2017 г.
6 Сидоренко А.Ю., Михайлов Г.Г., Животовская Г.П. Получение сернокислого никеля из отработанных электролитов медной промышленности. Вестник ЮУрГУ. – М. – 2006. – № 10. – С. 104.
7 Патент РК на полезную модель № 3082. Способ переработки медного электролита // Омаров Х.Б., Абсат З.Б., Алдабергенова С.К. и др. Опубл. в бюл. №34 от 10.09.2018г.

Разработка автоклавной технологии переработки некондиционных медных концентратов с применением процесса гидротермального осаждения меди

Оспанов Е.А.[1], Шахалов А.А.[2], Шнеерсон Я.М.[3], Фоменко И.В.[3]

([1]ТОО «Корпорация Казахмыс», г. Алматы, Казахстан, [2]ТОО «Корпорация Казахмыс», г. Балхаш, Казахстан, [3]НИЦ «Гидрометаллургия», г. Санкт-Петербург, Россия)

Исследования, представленные в данной статье, были проведены с целью разработки технологии переработки некондиционных сульфидных медно-цинковых концентратов. На этапе лабораторного тестирования было определено влияние ключевых параметров автоклавного окислительного выщелачивания (АОВ) и гидротермальной обработки (ГТО): времени пребывания, давления кислорода, кислотности, концентрации меди и цинка в растворе, на показатели процесса: извлечение меди и цинка. Отмечены особенности среднетемпературного автоклавного окислительного выщелачивания сульфидных концентратов, уделено внимание образованию элементной серы в процессе окисления.

Полученные на лабораторном этапе показатели были подтверждены в ходе проведения полупромышленных испытаний автоклавных процессов, в непрерывном режиме были протестированы различные режимы выщелачивания.

Для исследованных проб медно-цинковых сульфидных концентратов были определены оптимальные режимы автоклавных процессов, а также отработаны методы очистки растворов и выделения селективных продуктов цинка, свинца и драгоценных металлов. Разработанная технологическая схема переработки некондиционных концентратов на 80% обеспечивается оборудованием реконструируемого цинкового завода, г. Балхаш, Казахстан.

Ключевые слова: медь, цинк, сульфиды, гидрометаллургия, автоклавное окисление, автоклавное выщелачивание, лабораторные исследования, пилотные испытания.

Общемировая тенденция снижения качества добываемых цветных руд приводит к необходимости вовлечения в переработку труднообогатимого, низкокачественного сырья, как правило сложного многокомпонентного состава, что, в свою очередь, приводит к необходимости использования комплексных схем переработки. Для обеспечения рентабельности переработки такого сырья, а также с целью наиболее полного извлечения ценных компонентов, предприятия все чаще обращаются к возможностям гидрометаллургических технологий.

В этой связи для переработки сульфидного медьсодержащего сырья актуальным является применение автоклавных процессов, которые обеспечивают высокую интенсивность выщелачивания, селективность и полноту извлечения ценных компонентов в раствор.

С точки зрения химизма автоклавных реакций решающее значение имеет форма и количество выделяющейся элементной серы. Количество образующейся элементной серы и её форма зависят от температуры автоклавного процесса, а также от минералогического состава сырья.

Автоклавные процессы принято классифицировать по температуре процесса:

– низкотемпературное автоклавное выщелачивание – проводят при температуре ниже точки плавления элементной серы < 112 С, в данных условиях сульфиды большинства металлов окисляются с образованием S°, однако, халькопирит и пирит в данных условиях остаются практически незатронутыми;

– среднетемпературное автоклавное выщелачивание – проводят при температуре от 130 до 180°С, образование элементной серы происходит в меньшем количестве, окисление пирита происходит только частично;

– высокотемпературное автоклавное выщелачивание – проводят при температурах более 190°С, в данной области температур сульфидная сера окисляется до сульфат-иона. Данному процессу свойственно полное окисление материала при повышенном расходе кислорода, а получаемые растворы отличаются высоким содержанием кислоты.

Производство меди на Балхашском медеплавильном заводе ТОО «Корпорация Казахмыс» базируется на пирометаллургическом процессе плавки медных концентратов в жидкой ванне в печах Ванюкова. Для снижения общей себестоимости продукции наряду с увеличением производительности предприятия был применен нестандартный подход, в результате чего, была разработана комбинированная схема производственных процессов с учетом преимуществ существующих пирометаллургических мощностей и невостребованных гидрометаллургических мощностей, а именно автоклавного оборудования законсервированного цинкового завода.

Использование существующего оборудования положительно сказывается на капитальных затратах при внедрении проекта, но в тоже время накладывает определенные технологические ограничения, что в свою очередь требует детального внимания при разработке автоклавных процессов. Исследованиями было подтверждено отсутствие образования элементной серы в окислительном режиме, техническим обследованием определено удовлетворительное состояние автоклавов, а с помощью математического моделирования скорректированы критические нагрузки на аппараты.

В ходе исследований было оценено влияние температуры, давления кислорода, крупности материала, состава исходного и оборотного раствора на показатели и кинетику автоклавных процессов, отмечена стабильность показателей процессов при использовании реальных оборотных медьсодержащих растворов и при изменении их составов. Установлено, что предварительная подготовка исходного концентрата (кислотное разложение карбонатов) не требуется в связи с их низким содержанием. Показана возможность повышения скорости и глубины протекания процесса выщелачивания за счёт организации оборота кислых медьсодержащих растворов на каждую операцию. В ходе укрупненных испытаний были подтверждены основные показателей технологии в непрерывном режиме, определено поведения примесных компонентов сырья, рассчитаны материальный и тепловой балансы автоклавных операций, испытана схема выделения цинка из растворов в виде товарного концентрата.

Технология, предложенная для реконструкции Балхашского Цинкового завода (рисунок 1), предусматривает автоклавное окислительное выщелачивание (АОВ) меди и цинка из концентрата Балхашской обогатительной фабрики (БОФ) (содержание меди 12-15%) с последующим осаждением меди в процессе гидротермальной обработки (ГТО) концентрата Жезкентского горно-обогатительного комбината (ЖГОК) (содержание меди 17-20%).

Автоклавные остатки обеих операций содержат окисленную и сульфидную фракции, разделение которых производится путём комбинирования процессов классификации и флотации. В результате флотации остаток ГТО разделяется на медный и свинцовый концентраты, а остаток АОВ – на сульфидный концентрат и окисленный кек АОВ. Выделенные медный и сульфидный концентраты объединяются, среднее содержание меди в объединенном медно-сульфидном концентрате составляет 28-30% (масс.). Полученный медно-сульфидный концентрат направляется на переработку по действующей технологии БМЗ (плавка в печи Ванюкова), а свинцовый продукт (содержание свинца не менее 35% масс.) сушат и реализуют потребителю. Хвосты обогащения кека АОВ являются сырьём для передела цианирования с целью извлечения драгметаллов.

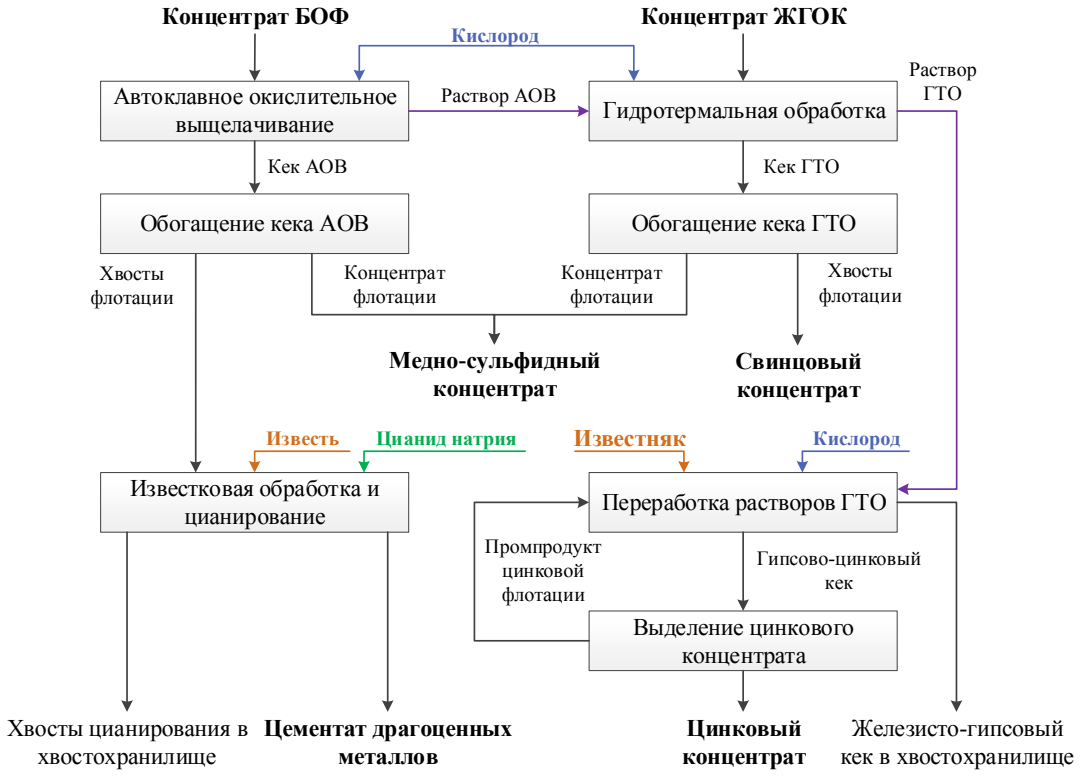


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема гидрометаллургической переработки некондиционных медных концентратов

Попутно выщелачиваемый цинк выделяется из раствора в виде смешанного карбонат-гидрата цинка, который очищают методом флотации и преобразуют в оксид-гидрат цинка путём термической обработки при 250 °С. Содержание цинка в данном продукте составляет около 50%.

Материальные потоки основных участков разработанной технологической схемы приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Материальный баланс участка АОВ

Материал	G	Cu			Zn			Pb			S			Fe		
		М	С	Р	М	С	Р	М	С	Р	М	С	Р	М	С	Р
Приход																
Смесь БОФ и КОШ	215,0	33,2	15,4	100	2,6	1,2	99,9	1,9	0,9	100	58,7	27,3	99,8	69,8	32,5	100,0
Вода с концентратами	115,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Оборотная вода	632,8	-	-	-	0,0	0,01	0,1	-	-	-	0,1	0,2	0,2	-	-	-
Кислород (автоклав)	93,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Кислород (кондиционирование)	3,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Всего	1060,4	33,2	-	100	2,6	-	100	1,9	-	100	58,8	-	100	69,8	-	100
Расход																
Кек АОВ	153,9	3,1	2,0	9,3	0,2	0,1	8,0	1,9	1,3	100	26,3	17,1	44,7	61,0	39,7	87,4
Влага кека АОВ	102,6	0,1	0,9	0,3	0,01	0,1	0,3	-	-	-	0,1	1,0	0,2	0,03	0,3	0,04
Раствор АОВ на ГТО	576,0	30,0	56,8	90,4	2,4	4,5	91,7	-	-	-	32,4	61,4	55,1	8,8	16,6	12,6
Абгаз (автоклав)	52,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Абгаз (самоиспаритель)	173,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Абгаз (кондиционирования)	2,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Всего	1060,4	33,2	-	100	2,6	-	100	1,9	-	100	58,8	-	100	69,8	-	100

Таблица 2 – Материальный баланс участка ГТО концентрата ЖГОК

Материал	G	Cu			Zn			Pb			S			Fe		
		M	C	P	M	C	P	M	C	P	M	C	P	M	C	P
Приход																
Концентрат ЖГОК	180,0	30,6	17,0	50,5	7,2	4,0	75,2	9,0	5,0	100	68,4	38,0	67,8	54,0	30,0	86,0
Вода с концентратом ЖГОК	20,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Оборотная вода	466,0	-	-	-	0,0	0,01	0,03	-	-	-	0,09	0,2	0,09	-	-	-
Раствор АОВ	576,4	30,0	56,8	49,5	2,4	4,5	24,8	-	-	-	32,4	61,4	32,1	8,8	16,6	14,0
Кислород	20,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Всего	1262,5	60,6	-	100	9,6	-	100	9,0	-	100	101	-	100	62,8	-	100
Расход																
Кек ГТО	176,6	60,4	34,2	99,7	1,8	1,0	19,2	9,0	5,1	100	57,6	32,6	57,1	34,2	19,4	54,4
Влага кека ГТО	117,7	0,0	0,0	0	0,01	0,1	0,08	-	-	-	0,04	0,4	0,04	0,03	0,2	0,06
Раствор ГТО	886,0	0,2	0,2	0,3	7,7	9,4	80,7	-	-	-	43,3	52,8	42,9	28,6	34,8	45,5
Абгаз (автоклав)	6,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Абгаз (самоиспаритель)	75,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Всего	1060,4	33,2	-	100	2,6	-	100	1,9	-	100	58,8	-	100	69,8	-	100

Примечание: G – годовой массовый расход исходного сырья, реагентов и продуктов (тыс. т/год); M – годовой массовый поток компонента (тыс. т/год); C – содержание компонента (%) в твёрдом и (г/л) для растворов; P – распределение компонента между потоками (%).

По результатам лабораторных исследований была разработана программа пилотных испытаний из серии автоклавных экспериментов при различных параметрах. Пилотные испытания были проведены на автоклавной пилотной установке, расположенной в г. Благовещенск, Амурская область, Россия.

Результаты анализа автоклавных остатков серии АОВ, отобранных по секциям автоклава, представлены на рисунках 2 и 3. Данные рисунки показывают, что по мере продвижения материала по автоклаву извлечение меди и цинка увеличиваются практически линейно. Для наиболее полного перевода меди в раствор необходимо обеспечить время пребывания материала в автоклаве не менее 45 минут.

Содержание элементной серы в кеках находилось на уровне 2-4%. Исследования фазового состава окисленных остатков показали, что в кеке автоклавного окисления элементная сера часто ассоциирована с недоокисленными сульфидами: сфалеритом, халькопиритом и реже с пиритом.

Было подтверждено, что использование оборотного кислого раствора в качестве охлаждающего раствора позволяет ускорить процесс выщелачивания и существенно снижает количество выделяющейся элементной серы.

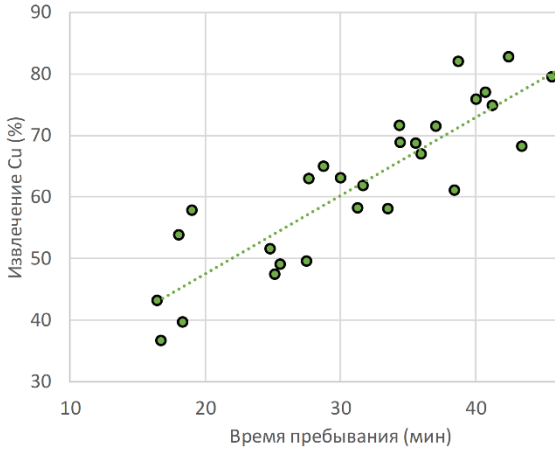


Рисунок 2 – Зависимость извлечения меди в раствор от времени пребывания материала в автоклаве

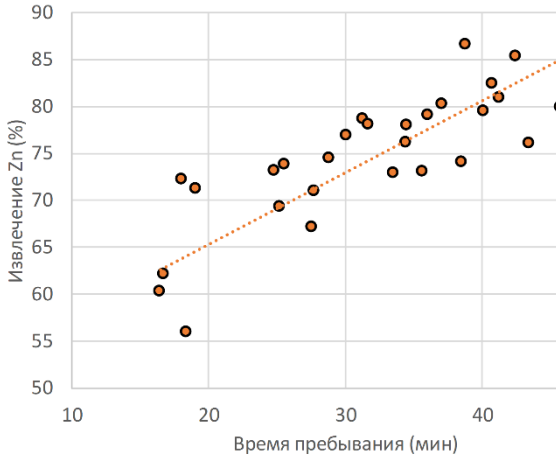


Рисунок 3 – Зависимость извлечения цинка в раствор от времени пребывания материала в автоклаве

На основании пилотных испытаний были рекомендованы следующие оптимальные условия автоклавного окислительного выщелачивания концентрата БОФ: время пребывания 45 минут, T = 170°C, P(O_2) = 0,6 МПа, P(общ) = 1,29 МПа, удельный расход кислорода G(O_2) = 325 нл/кг. В оптимальном режиме достигается извлечение меди около 80% и извлечение цинка около 85%.

Выдержка пульпы после автоклавного окисления в каскаде реакторов в течение 4 часов (без дополнительной подачи реагентов) позволяет повысить извлечение меди и цинка на 3-5%. Такое повышение извлечения достигается за счет частичного разрушения цинк-фаялита, а также неустойчивых медьсодержащих вторичных фаз, образовавшихся в процессе автоклавного окисления. После наработки достаточного объема раствора операции АОВ была проведена серия опытов операции ГТО с частичным окислением исходного концентрата в первой секции автоклава и без него.

На рисунках 4 и 5 представлены графики изменения извлечений меди и цинка по мере протекания процесса ГТО. Данные были получены путем отбора проб по секциям автоклава. Отдельно выделены точки полученные в режиме ГТО (без подачи кислорода в автоклав). Видно, что вариант «ГТО без кислорода» дает более низкие извлечения цинка в раствор, однако обеспечивает более быстрое и полное осаждение меди. Также прослеживается вторичное осаждение цинка при «затягивании» процесса ГТО.

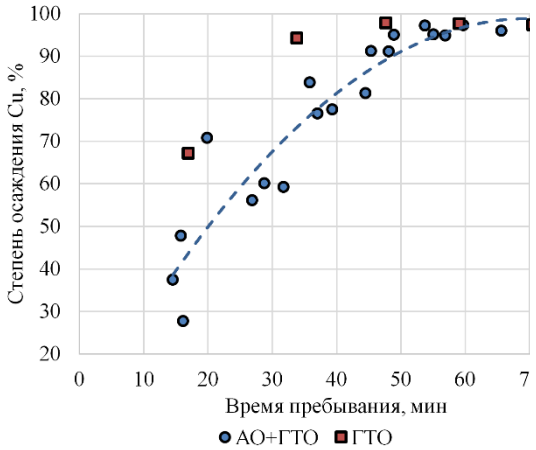


Рисунок 4 – Зависимость извлечения меди из раствора в кек от времени пребывания материала в автоклаве

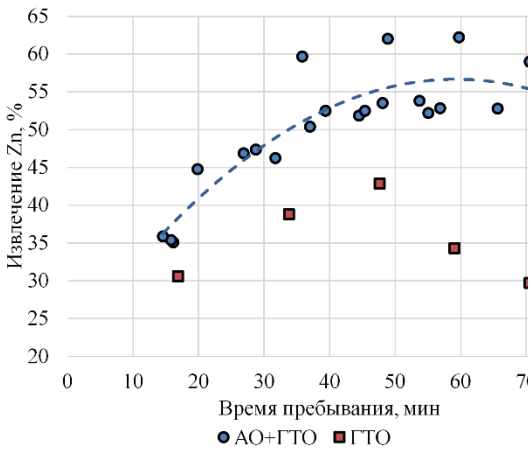


Рисунок 5 – Зависимость извлечения цинка в раствор от времени пребывания материала в автоклаве

Для процесса ГТО рекомендованы условия проведения процесса гидротермальной обработки: время пребывания 1 час, T = 170°C, P(изб) = 0,6 МПа, P(общ) = 1,29 МПа, проведение частичного окисления материала в первой секции автоклава с удельным расходом кислорода G(O_2) 90 нл/кг. В оптимальном режиме достигается извлечение меди 99 % (при остаточной концентрации меди в растворе 0,2 г/л) и извлечение цинка в раствор 55-65 %.

Заключение

Проведенные лабораторные и пилотные испытания позволили разработать технологический режим процесса автоклавного окислительного выщелачивания некондиционных медно-цинковых концентратов, обеспечивающий извлечение в раствор до 85% меди и до 90% цинка при относительно небольшом времени пребывания материала в автоклаве (45 минут). В выбранном оптимальном режиме производительность одного промышленного агрегата, имеющегося на цинковом заводе (г. Балхаш, Казахстан), составит около 200 тыс.т концентрата в год.

Для процесса гидротермальной обработки медно-цинковых концентратов лабораторные и пилотные испытания позволили разработать технологический режим, обеспечивающий извлечение свыше 99% меди из раствора в кек и 55-65% цинка из концентрата в раствор, при относительно небольшом времени пребывания материала в автоклаве (1 час). Особенностью предлагаемого процесса ГТО является проведение частичного окисления материала в первой секции автоклава с целью повышения извлечения цинка и получения более богатого медного остатка.

Исследования подтвердили, что в предложенной схеме основные технологические операции (автоклавные и типовые гидрометаллургические) позволяют получать промышленные продукты с высоким извлечением целевых и попутных ранее неизвлекаемых металлов. На основании кинетики процесса АОВ и процесса ГТО было определено, что общая производительность гидрометаллургического передела составит не менее 450.000 т/год. Это позволит повысить общую производительность предприятия на 25-30 тысяч тонн меди в год, и в целом снизить себестоимость производства.

Источники

1 Набойченко С.С., Ни Л.П., Шнеерсон Я.М., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. — Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2002. — 940 с.
2 Habashi F. Recent trends in extractive metallurgy // Journal of Mining and Metallurgy. 2009. Vol. 45B, No. 1. P. 1-13.
3 Dreisinger D. Case study flowsheets: Copper-gold concentrate treatment // Developments in Mineral Processing. 2005. Vol. 15. P.825-848.
4 Шнеерсон, Я.М., Набойченко, С.С., Тенденции развития автоклавной гидрометаллургии цветных металлов // Цветные металлы. 2011. №3. С. 15-20.
5 Пинигин В.К., Набойченко С.С., Худяков И.Ф. Автоклавное сернокислотное обесцинкование медно-цинковых промпродуктов // Цветные металлы. – 1973. – №10. – С. 23-24.
6 Шнеерсон Я.М., Иванова Н.Ф. Применение автоклавных методов для рафинирования труднообогатимых медных полиметаллических концентратов // Цветные металлы. – 2003. – №7. – С. 63-67.
7 Бодуэн А.Я., Иванов Б.С., Украинцев И.В. Возможность применения гидрометаллургических методов для повышения качества медных концентратов // Цветные металлы. – 2014. – №11. – С. 37-41.
8 Weidenbach M., Dunn G., Teo Y.Y., Removal of impurities from copper sulfide mineral concentrates // Proceedings of 7th Annual Nickel-Cobalt-Copper Conference ALTA 2016, 21-28 May, Perth, Australia, P. 335 – 351.
9 Vinals J., Fuentes G., Hernandez M.C., Herreros O. Transformation of sphalerite particles into copper sulfide particles by hydrothermal treatment with Cu(II) ions // Hydrometallurgy – 2004 - Vol. 75 – P. 177 – 187.
10 Садыков С.Б. Автоклавная переработка низкосортных цинковых концентратов // Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
11 Оспанов Е.А., Шахалов А.А., Шнеерсон Я.М., Фоменко И.В., Автоклавная технология переработки полиметаллических концентратов в окислительно-восстановительных условиях // Материалы научно-практической конференции «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и Оборудование» Санкт-Петербург, 2018, С. 135-138.
12 Лях С.И., Клементьев М.В., Шнеерсон Я.М., Автоклавная пилотная установка для проведения полупромышленных испытаний по окислению сульфидных флотационных концентратов золотосодержащих руд // Четвертый международный конгресс «Цветные металлы – 2012» С. 584 – 589.

13 Шахалов А.А., Оспанов Е.А., Набойченко С.С., Фоменко И.В. Особенности автоклавного выщелачивания некондиционных сульфидных медно-цинковых концентратов // Цветные металлы № 1, 2019 – Москва, 2019. С. 13-18.
14 Шахалов А.А., Оспанов Е.А., Набойченко С.С., Фоменко И.В. Особенности процесса гидротермальной обработки сульфидных медно-цинковых концентратов // Цветные металлы № 2, 2019 – Москва, 2019. С. 25-32.

Проблемы переработки пылей медеплавильного производства

Резниченко В.В., Пискунов В.М., Шумский В.А.
(Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск, Казахстан)

Свинецсодержащие пыли медеплавильного производства являются нежелательным сырьем для свинцовых заводов из-за высокого содержания меди и мышьяка, а используемые гидрометаллургические и комбинированные способы их переработки не всегда достаточно эффективны. В докладе представлены результаты исследований по разработке рационального способа переработки таких пылей с учетом специфики их состава. Разработанный способ обеспечивает получение кондиционных товарных концентратов цветных металлов и высокую степень удаления мышьяка в захораниваемый арсенатный отход без перевода его в газовую фазу.

Ключевые слова: медеплавильное производство, свинцовые пыли, переработка, вывод мышьяка.

Введение

Основным источником свинцовых пылей являются различные процессы свинцовой плавки. Однако подавляющая часть пылей свинцовоплавильного производства является оборотными материалами и вновь возвращается в шихту. Лишь некоторая часть этих пылей выводится из оборота и направляется на переработку в отдельном технологическом цикле. Потребность такой переработки определяется необходимостью выведения из оборота накапливающихся вредных примесей (хлор, фтор, мышьяк). Попутно извлекается ряд концентрирующихся в оборотных пылях редких металлов (селен, индий, таллий, теллур, кадмий), а также присутствующих в них тяжелых цветных металлов (цинк, медь, свинец и прочие). В отличие от пылей свинцовой плавки, пыли медеплавильного производства не являются оборотными и требуют переработки в отдельном технологическом цикле. В отсутствие оборота в них не происходит такого накопления редких элементов, как в пылях свинцовой плавки, но содержатся заметные количества свинца, цинка и меди. Кроме того, достаточно типичным для пылей медеплавильного производства является повышенное содержание в них мышьяка. Благодаря повышенному содержанию меди и мышьяка, относительно низкому содержанию свинца и преобладанию сульфатных форм металлов, пыли медеплавильного производства являются сложным и, в большинстве случаев, нежелательным сырьем для свинцовых заводов. Поэтому превалирующими способами их переработки, как и для пылей, выводимых из оборота свинцовой плавки, стали комбинированные и гидрометаллургические процессы.

Наиболее распространенная схема переработки свинцовых пылей, первоначально разработанная для выводимых из оборота пылей свинцовоплавильного производства, включает начальные операции грануляции пыли с концентрированной серной кислотой и сульфатизации гранулированного материала в печи кипящего слоя при 300-400°C [1-3]. При этом в возгоны из пылей переходит 70-80% мышьяка, хлора и фтора и 60-80% селена. После улавливания возгонов на скруббере из шламов выделяются арсенатный кек на захоронение и технический селен. Сульфатный продукт обжига выщелачивают сернокислотным раствором. В результате получают раствор, содержащий водорастворимые соединения индия, теллура, таллия, кадмия, цинка, меди и свинцовый кек, возвращаемый на свинцовую плавку. Ценные металлы из раствора извлекаются в селективные продукты. Такая комбинированная схема позволяет извлекать в конечные продукты до 90% свинца, 60% цинка, 80% кадмия, 40-60% индия 40-60% селена и вывести из производства на 80-90% такие вредные примеси, как мышьяк, хлор, фтор [2, 3]. Сначала ее опробовали на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате (УК

СЦК, ныне Усть-Каменогорский металлургический комплекс ТОО «Казцинк»), а затем и на Чимкентском свинцовом заводе. В последующем сульфатизирующий способ переработки пылей стали применять на Кировоградском, Красноуральском и Карабашском медеплавильных заводах [3]. Данный способ хотя и считается достаточно эффективным для извлечения ценных компонентов, но вряд ли является наиболее рациональным с учетом необходимости дополнительных затрат энергоносителей на нагрев материала до 300-400°C и применения сложных систем очистки отходящих газов обжига во избежание выбросов токсичных веществ в атмосферу.

Известны другие способы переработки свинцовых пылей, прошедшие промышленное опробование, но не используемые в текущей практике свинцово- и медеплавильных предприятий. Это - вельцевание пылей с цинковыми кеками с последующим сернокислотным выщелачиванием возгонов (завод Электроцинк) [2], их щелочно-электролитическая переработка (УК СЦК) [3, 4] и плавка с сульфатом натрия (Лениногорский свинцовый завод) [5]. В последние годы на ряде медеплавильных заводов в Казахстане и за рубежом стали применять более простую и экономичную схему прямого выщелачивания пылей сернокислотными растворами без предварительной сульфатизации. При этом, как показал заводской опыт, степень удаления мышьяка в арсенатный кек снижается до 50-70%, а остаточное содержание мышьяка в свинцовом продукте может достигать нескольких процентов, создавая серьезные проблемы для его последующей утилизации. Поэтому данная схема пригодна при наличии либо собственного свинцового производства, либо потребителя, готового брать в переработку некондиционный свинцовый мышьяксодержащий продукт. Основной причиной снижения степени извлечения мышьяка в выщелачивающий сернокислотный раствор в этой схеме является преобладание в пылях труднорастворимых форм мышьяка (в частности, арсената свинца [3]), которые разлагаются до оксидов при повышенных температурах сульфатизации пылей.

Еще шире перечень разработанных, но промышленно не опробованных способов переработки свинцовых пылей с выделением из них ценных металлов и мышьяка в селективные продукты. Обзоры таких способов приводятся в работах [3, 6-8]. Основными причинами крайне медленного освоения новых способов переработки свинцовых пылей могут служить: сложность аппаратурно-технологических схем; дороговизна или повышенный расход реагентов; высокая агрессивность реагентов, сокращающая сроки эксплуатации оборудования и требующая использования коррозионностойких конструкционных материалов; недостаточно высокие показатели извлечения металлов или неудовлетворительное качество получаемых продуктов и т.д. Указанные причины в той или иной степени снижают технико-экономическую эффективность предлагаемых способов и препятствуют их промышленному освоению. Наглядным примером является способ комплексной гидрометаллургической переработки свинцовых мышьяксодержащих пылей медного производства из работы [9]. Предлагаемая в этом способе высокая концентрация выщелачивающего сернокислотного раствора (300 г/л) при низкой плотности пульпы (Ж:Т=5:1), высокой температуре (90°C) и продолжительности процесса (3 часа) требуют: а) повышенного расхода серной кислоты и реагента на последующую нейтрализацию раствора; б) повышенных затрат энергоносителей на нагрев пульпы; в) увеличенных объемов баковой аппаратуры для обеспечения требуемой продолжительности процесса и использования коррозионностойких конструкционных материалов. Кроме того, в способе предлагается сложная, многостадиальная схема переработки растворов выщелачивания. Поэтому при достаточно высоких показателях извлечения металлов в раствор (78,2% Cu, 86,3% Zn и 95,3% As) указанный способ не нашел практического применения.

Тем самым, разработка и внедрение эффективных способов гидрометаллургической переработки пылей медеплавильных заводов с учетом специфики их состава по-прежнему является актуальной задачей. Тем более, что не все

промышленно реализованные и вновь разрабатываемые способы ориентированы на получение кондиционного свинцового продукта и максимальный вывод мышьяка в компактный захораниваемый отход. Проработка именно этих аспектов с разработкой рациональной гидрометаллургической технологии переработки свинцовых мышьяксодержащих пылей являлось целью представляемой работы.

Результаты исследований

Для исследований рациональных вариантов гидрометаллургической переработки пылей медеплавильного производства использовали пробы материала типичного состава, %: 37,5-40,9 свинца; 2,8-4,2 меди; 6,0-8,6 цинка; 0,9-1,0 кадмия; 1,9-3,2 мышьяка; 0,8-1,4 железа; 11,8-11,9 серы общей и 11,4-11,7 серы сульфатной.

Химический фазовый анализ исследуемых проб пылей на формы нахождения основных компонентов показал следующее распределение элементов:

- свинец: 95,3-97,7% - в сульфате, 1,9-4,2% - в оксидах, основных сульфатах, арсенате и силикате, 0,1-0,2% - в сульфиде и 0,2-0,3% - в феррите;
- цинк: 82,4-95,3% - в сульфате, 0,4-11,8% - в оксиде, основных сульфатах, арсенате и силикате, 1,1-1,4% - в сульфиде и 3,3-4,2% - в феррите;
- медь: 69,1-76,3% - в сульфате, 18,7-20,8 - в оксидах, основных сульфатах и силикате, 2,8-5,6% - в сульфидах и 2,3-4,5% - в ферритах;
- мышьяк: 28,2-43,7% - в оксидах, 28,7-30,7% - в арсенате свинца, 8,9-12,3% - в арсенате цинка, 14,0-14,1% - в сульфидах, 1,0-1,2% - в металле и 3,8-13,5% - в нерастворимых соединениях.

Тем самым, основными компонентами исследованных проб пыли являлись нерастворимые соединения свинца и легко вскрываемые водо- и кислоторастворимые соединения меди, цинка и мышьяка. Поэтому основную проблему для наиболее экономически привлекательного способа прямого вскрытия пылей сернокислотными растворами представляло присутствие в пылях значительного количества труднорастворимого арсената свинца, что вполне соответствует данным работы [3]. Не будучи в достаточно высокой степени переведенным в раствор, мышьяк не позволит получить свинцовый продукт товарного качества, что и наблюдается при использовании прямого сернокислотного выщелачивания свинцовых мышьяксодержащих пылей на ряде медеплавильных заводов.

Как показал опыт переработки таких пылей с использованием сульфатизирующего обжига [1-3], труднорастворимые арсенаты и арсениты цветных металлов разлагаются при температурной обработке материала в воздушной атмосфере. При этом сульфатизирующий обжиг был предназначен для решения комплексной задачи: удаления из пылей не только мышьяка, но и таких вредных примесей, как хлор и фтор, а также для извлечения из них такого ценного компонента, как селен. Поэтому температуры процесса обжига доводили до 300-400°C, а к пылям в ряде случаев добавляли восстановитель [3].

В настоящем исследовании поставили задачу разложить труднорастворимый арсенат свинца до хорошо растворимого оксида мышьяка без отгонки мышьяка в газовую фазу. Для этого сохранили классическую схему грануляции пылей с концентрированной серной кислотой [1-3] при удельном ее расходе 0,05-0,075 кг/кг пыли, а термическую обработку гранул проводили в расширенном диапазоне температур от 100 до 300°C при различных выдержках с последующим водным выщелачиванием продукта. Результаты этих исследований в виде показателей выщелачивания Cu, Zn и As в водный раствор (при Ж:Т=3:1, продолжительности 1-2 часа и температуре 60°C) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели выщелачивания Cu, Zn и As из пылей при разных температурах и продолжительности предварительной сульфатизации

Условия сульфатизации		Извлечение в раствор, %			Выход твердого, %
Температура, ^{o}C	Время, ч	Cu	Zn	As	
100	1	97,3	97,3	89,1	58,3
	2	97,7	97,5	87,7	58,1
150	1	97,9	98,1	90,2	58,0
	2	98,1	98,2	90,9	57,8
200	1	95,8	97,2	66,5	56,5
250	1	96,2	97,3	47,2	56,6
300	1	97,5	98,5	23,5	57,0

Для сравнения в таблице 2 приведены результаты прямого выщелачивания пылей без предварительной сульфатизации при тех же условиях проведения процесса (Ж:Т = 3:1, время 1 час, температура 60°C) и различной кислотности раствора.

Таблица 2 – Показатели выщелачивания Cu, Zn и As из пылей при различной кислотности выщелачивающего раствора

Кислотность раствора, г/дм^3		Извлечение в раствор, %			Выход твердого, %
начальная	остаточная	Cu	Zn	As	
-*	-*	68,3	80,0	35,8	65,3
15,0	11,9	69,6	83,4	49,3	63,8
25,0	18,1	78,8	85,7	54,5	63,0
50,0	29,2	81,0	87,5	56,8	62,5
85,0	55,4	82,0	88,3	69,2	62,4
115,0	79,4	89,3	90,9	70,9	62,2
170,0	112,2	90,8	92,1	71,5	62,2
* - водная отмывка					

Согласно результатам исследований, представленным в таблицах 1 и 2, максимальные показатели извлечения меди (97,3-98,1%), цинка (97,3-98,2%) и мышьяка (87,7-90,9%) в выщелачивающий раствор достигаются в условиях экспериментов с предварительной сульфатизацией пыли концентрированной серной кислотой при 100-150°C. Это типичные температуры сушки материалов, исключающие возгонку летучих соединений.

Сернокислотное выщелачивание пыли без предварительной сульфатизации, проведенное при тех же условиях (Ж:Т = 3:1, время 1 час, температура 60°C), показало прямую зависимость извлечения меди, цинка и мышьяка в раствор от его начальной кислотности. Но даже при кислотности выщелачивающего раствора в 170 г/дм^3 степени извлечения в раствор меди (90,8%), цинка (92,1%) и мышьяка (71,5%) заметно уступали показателям выщелачивания пылей с предварительной их сульфатизацией. При этом показатели излечения металлов в раствор при сернокислотном выщелачивании и при водной отмывке пылей вполне коррелировали с данными фазового химического анализа.

При множестве опробованных ранее способов извлечения металлов из сернокислотных растворов [3, 6-9] в качестве рационального варианта выбрано осаждение меди и цинка в сульфидные концентраты, а мышьяка - в гипсо-арсенатный кек. Принципиальная схема переработки пылей, обеспечивающая высокие показатели извлечения свинца, меди и цинка в кондиционные товарные продукты, а мышьяка - в захораниваемый гипсо-арсенатный отход, независимо от исходного состава пылей, представлена на рисунке.

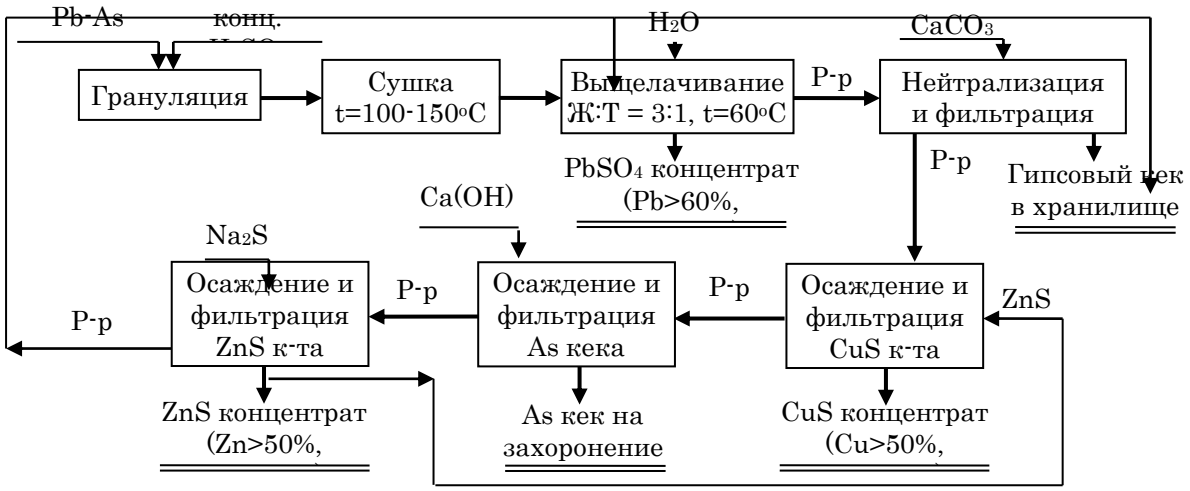


Рисунок – Принципиальная схема переработки свинцовых мышьяксодержащих пылей

Как вариант можно осаждать мышьяк в форме арсената железа, а не кальция, введя на операцию сульфат железа и воздушную продувку раствора. Можно также карбонизировать сульфатный свинцовый продукт, что является стандартной операцией при переработке сульфатно-окисных составляющих вторичного свинцового сырья. В этом случае содержание свинца в полученном карбонатном концентрате превысит 70%.

После патентования [10, 11] разработанный способ переработки пылей предложен к внедрению на одном из медеплавильных предприятий.

Заключение

Таким образом, результатом проведенных исследований явилась разработка рациональной и эффективной гидрометаллургической технологии переработки свинцовых мышьяксодержащих пылей свинцово- и медеплавильного производства, позволяющей обеспечивать высокие показатели извлечения свинца, меди и цинка в селективные кондиционные концентраты, а мышьяка - в концентрированный гипсо-арсенатный продукт для захоронения, независимо от исходного соотношения легко и труднорастворимых форм нахождения мышьяка в исходных пылях. В отличие от традиционного способа сульфатизации пылей при 300-400°C, в предложенном способе с сульфатизацией пыли при 100-150°C отсутствует возгонка мышьяка в газовую фазу, что делает его более экологичным.

Источники

1 Штейнгарт, Г.М. Обжиг в печах КС на заводе «Электроцинк» / Г.М. Штейнгарт. - М.: ЦИИН ЦМ, 1957. - 96 с.
2 Гудима, Н.В. Краткий справочник по металлургии цветных металлов / Н.В. Гудима, Я.П. Шейн. - М.: Металлургия, 1975. - 536 с.
3 3 Копылов, Н.И. Мышьяк / Н.И. Копылов, Ю.Д. Каминский. - Новосибирск: Сибирское университетское издание, 2004. - 367 с.
4 Давыдов, Е.В. Щелочно-электролитический способ извлечения мышьяка из конвертерной пыли / Е.В. Давыдов, Ю.А. Козьмин, Л.П. Шульгин // Цветные металлы. - 1967. - №7. - С. 68-71.
5 Полывянный, И.Р. Электротермия в металлургии свинца / И.Р. Полывянный, Р.С. Демченко. - Алма-Ата: Наука, 1971. - 315 с.

6 Сергеева, Ю.Ф. Комплексная переработка тонких пылей медеплавильного производства ОАО “СУМЗ”: дис. канд. техн. наук: защищена 21.06.13: утв. 07.10.13 / Сергеева Ю.Ф. - Екатеринбург, 2013. - 173 с.
7 Шарипова, А.С. Комплексная переработка свинцовых пылей медного производства с получением перрената аммония и соединений цветных металлов: автореф. дис. на соиск. учен. степен. канд. техн. наук / Шарипова А.С. - Алматы, 2009. - 22 с.
8 Алтайбаев, Б.Т. Разработка технологии переработки рений- и осмийсодержащих свинцовых пылей медного производства автоклавно-дистилляционным способом: дис. на соиск. учен. степ. докт. филос. (PhD) / Алтайбаев Б.Т. - Алматы, 2014. URL: http://www. http://lib. knigi-x.ru/23tehnicheskie/879990-3-razrabotka-tehnologii-pererabotki-reniy-osmiysoderzhaschih-svincovih-piley-mednogo-proizvodstva-avtoklavno-di.php (дата обращения 01.03.2019).
9 Исабаев, С.М. Комплексная гидрометаллургическая переработка свинцовых мышьяксодержащих пылей медного производства / С.М. Исабаев и [др.] // Цветные металлы. - 2017. - №8. - С. 33-38.
10 Инновационный патент РК №29621, МПК C22B 7/02, C22B 3/00. Способ переработки свинецсодержащих пылей медного производства / В.А. Шумский, В.В. Резниченко, В.М. Пискунов. - № 2014/0144.1; заявл. 10.02.14; опубл. 16.03.15, Бюл. Пром. собств. РК № 3. - 5 с.
11 Инновационный патент РК №30558, МПК C22B 7/00, C22B 3/00. Способ переработки окисленных материалов, содержащих серу и тяжелые цветные металлы / В.А. Шумский, В.М. Пискунов, В.В. Резниченко, Семянникова И.С.. - № 2014/1882.1; заявл. 22.12.14; опубл. 16.11.15, Бюл. Пром. собств. РК № 11. - 5 с.

Технология комплексной переработки хвостов флотационного обогащения шлаков медеплавильных производств

Хомяков А.П., Табылганова А.Н., Жарменов А.А.,Туленкова Т.В.
(РГП «НЦ КПМС РК» г.Алматы, Казахстан)

Предлагается технология комплексной переработки побочного продукта обогащения мшлаков медеплавильного производства с извлечением свинца, меди, цинка и железа в товарные продукты.

Ключевые слова: жидкофазное восстановление, шлаки, медистый чугун, свинцово-цинковые возгоны.

В настоящее время на предприятиях цветной металлургии Казахстана произошла реорганизация производства, при которой горно-обогатительный и металлургический комплексы разделили на самостоятельные субъекты. Металлургические комплексы полученные шлаки без обеднения передают на обогатительные фабрики и уже там сульфидную составляющую отделяют от оксидной. Специфика ведения современных высокопроизводительных процессов заключается в том, что процессы плавки на богатые по меди штейны идут с высокой скоростью, при этом полное осаждение сульфидной фазы не успевает произойти и в текущих шлаках отмечается повышенное содержание меди. Как показала практика их переработки по сравнению с пиро- и гидрометаллургическими способами наиболее экономически целесообразным являются методы обогащения. При флотационном обогащении происходит разделение сульфидных и оксидных минералов, при этом выделяют сульфидный медный концентрат, магнетитовый промпродукт и хвосты обогащения.

Большая часть минералов свинца и цинка в шлаках представлена ферритами и шпинелями, которые при флотации остаются в хвостах обогащения, где их содержание достигает 3-4,0%мас [1]. Таким образом они должны рассматриваться в качестве перспективного сырья для доизвлечения цветных металлов.

В настоящее время все хвосты обогащения – шлаковые и рудные объединяются и сбрасываются в хвостохранилище. Нами предлагается организовать отдельное складирование хвостов обогащения шлаков медеплавильного производства. В перспективе переработка хвостов обогащения шлаков медеплавильных производств может быть реализована пирометаллургическим способом на ванне науглероживаемого чугуна в руднотермической электропечи–шлакоотстойнике с номинальной мощностью трансформатора 1,2 кВА после соответствующей модернизации. По экономической оценке Минцветмета СССР переработка такого вида сырья с указанной в таблице 1 концентрацией цветных металлов и железа рентабельна со сроком окупаемости менее 5 лет [2].

Литературные данные и практика гидрометаллургического вскрытия хвостов обогащения шлаков медеплавильных производств свидетельствует о многостадийности и низкой эффективности селективного извлечения меди, цинка и свинца из промпродуктов [3,4]. Пирометаллургическая переработка позволяет решить эту проблему эффективно и комплексно с извлечением свинца и цинка в товарные возгоны, железа и легирующих металлов в чугун, а деметаллизованный шлак использовать в производстве строительных материалов [5].

Сочетание технологий обогащения шлаков как текущих производств, так и лежалых с пирометаллургической переработкой хвостов обогащения этих шлаков позволит эффективно, комплексно и безотходно решить проблему их утилизации. Медистый (до 1,0 % Cu) чугун может быть использован для внутризаводских нужд предприятия, а также в производстве мелющих тел – шаров и стержней для мельниц.

Таблица 1 – Официальные данные по объемам переработки, выходу хвостов флотационного обогащения и содержанию в них свинца, цинка, меди и железа

Годовой объем выхода хвостов обогащения	Содержание компонентов, мас.%/т				Возможный объем товарной продукции, т			
	свинец	цинк	медь	железо	возгоны		медистый чугун	
					Pb	Zn	Cu	Fe
Зырьяновская ОФ шлак медеплавильного производства 391175т	2,9-3,05 11344т	4,12-4,27 16703,2т	0,22 860,6т	35,4 138476т	11117	16202	848	128783
Балхашская ОФ: конвертерный шлак 177742т	3,39 6025,5т	5,04 8958,2т	0,77 1368,6т	45,25 80428т	5995	8917,9	1331,6	75120
шлак ПВ текущий и из отвала 727924т	0,62 4513т	4,87 35450т	0,47 3057,3т	35,87 261106т	4468	35690	2966	242829
				Итого:	21580	60810	4297	446732

Для реализации процесса жидкофазного восстановления шлаков на ванне науглероживаемого чугуна в качестве базового агрегата следует принять руднотермическую электропечь, позволяющую оперативно изменять температуру расплава в печи в широком интервале от 1350^0С до 1600^0С. Существенный недостаток – низкую скорость науглероживания чугуна под слоем шлакового расплава с вдуванием углеродсодержащих материалов через погружное сопло, мы предлагаем заменить внепечным науглероживанием чугуна по опыту черной металлургии. Это дает возможность использовать для науглероживания даже кусковой восстановитель, что увеличивает площадь контакта на границе чугун-углерод и позволяет вести процесс науглероживания непрерывно.

При этом стабилизируется электрический режим руднотермической ванны, нет угрозы обрыва электродов и лишних подсосов воздуха в подсводовое пространство печи. На гарнисаже не образуется поверх шлака железное «ожерелье» из барботируемого металла.

Следует отметить, что при увеличении в перерабатываемом материале (шлаке) сульфидных включений более 0,5 мас.% серы, скорость усвоения углерода чугунной ванной существенно замедляется [3], а при увеличении [S]чуг> 0,15 мас % следует в «кармане» предусматривать совмещенный процесс науглероживания – рафинации от серы молотой известью, вдуваемой в потоке инертного газа.

Науглероживающие материалы – карбидизаторы, в частности каменные угли обладают повышенной зольностью, следовательно, в кармане для науглероживания будет образовываться шлак, который необходимо периодически выпускать через шлаковое окно – летку. Последняя должна располагаться выше отметки чугунного перетока между ванной электропечи и выносным карманом.

Чугунная фаза содержит, масс.%: железа 93,4-94,0; меди 0,15÷0,35; молибдена 0,12- 0,13; серы 0,05÷0,15; углерода 3,7-4,1. Выход медистого чугуна составлял 25-28,6 % от массы исходного шлака, извлечение в него составило: меди 95,4-96,1 %; молибдена 85- 87 %; железа 92-95 %. Выход свинцово-цинковых возгонов 6,1-6,4 % от массы шлака, содержание в возгонах оксида цинка составило 75-82 %; свинца 12-13,1 %; извлечение соответственно 97,8-98,3 % и 96-96,8 %. Выход деметаллизованного шлака с основностью 0,8-1,2 желательно иметь в объемах 65-80% от массы исходного шлака.

В модернизированной электропечи с выносным карманом для науглероживания чугуна на опытном производстве ВНИИцветмета проведены испытания технологии глубокого обеднения хвостов флотационного обогащения шлаков медеплавильных производств с получением медистого чугуна, свинцово-цинковых возгонов и деметаллизованного шлакового расплава для производства строительных материалов. Печь работала в устойчивом электрическом режиме при напряжении на электродах 49 В и токовой нагрузке 700-900 А. Проплавлено 300 кг хвостов флотационного обогащения Зыряновского горно-обогатительного комплекса АО «Казцинк».

При переработке хвостов обогащения, содержащих мас., %: свинца - 3,87; цинка - 4,13; меди – 0,26÷0,35; железа – 35,43; серы – 0,28; расход извести (флюса) составил – 30 % от массы шлака, углерода – 12,6% соответственно. Выход отвального шлака 66-68 %, чугуна – 30-33 %; возгонов – 10,0 % от массы исходного продукта (хвостов обогащения). Извлечение меди в чугуне составило 97,3-97,8 % железа – 93,4÷94,5 %; в возгоны свинца – 99,7÷99,8 %; цинка 99,5-99,6 %. Расход карбонизаторов составил: каменного угля – 20,6 %; графитового боя – 13,0 %.

Проведенные исследования показали, что реализация и промышленное освоение процесса глубокого обеднения хвостов флотационного обогащения шлаков цветной металлургии позволяет практически полностью извлечь в товарные возгоны свинец и цинк, получать медистый (до 1,0 % Cu) чугун, который может быть использован для внутризаводских нужд предприятия и в производстве мелющих тел. Это позволит исключить из технологической схемы дорогостоящий процесс рафинирования чугунов от меди и серы и сделать процесс утилизации техногенных отходов экономически рентабельным.

Результаты исследований и полупромышленных испытаний позволяют рекомендовать конструкцию промышленного агрегата и технологическую схему (рисунок 1) переработки хвостов обогащения шлаков цветной металлургии и использовать их как основу технической документации для проектирования промышленного производства.

Источники

1 Отчет о НИР Технология переработки цветметсодержащих шлаков медно-свинцовых производств с извлечением ценных компонентов и получением медистого чугуна и стройматериалов.- Алматы, 2013.- 54с.
2 Технико-экономический доклад по безотходной переработке шлаков на предприятиях свинцово-цинковой подотрасли.- Казгипроцветмет: Усть-Каменогорск, 1985.-83с.
3 Хомяков А.П., Жарменов А.А., Табылганова А.Н. Технология комплексной переработки шлаков свинцовых производств после фьюмингования с извлечением ценных компонентов и получением медистого чугуна и стройматериалов // Промышленность Казахстана. – 2012, №6(75). – С.76-77.
4 Снурников А.П. Гидрометаллургия цинка.- М:Металлургия, 1981.-384.
5 Шелудяков Л.Н., Косьянов Э.Л., Маркоренков Ю.А. Комплексная переработка силикатных отходов.- Алма-Ата: Наука, 1985.- 172с.

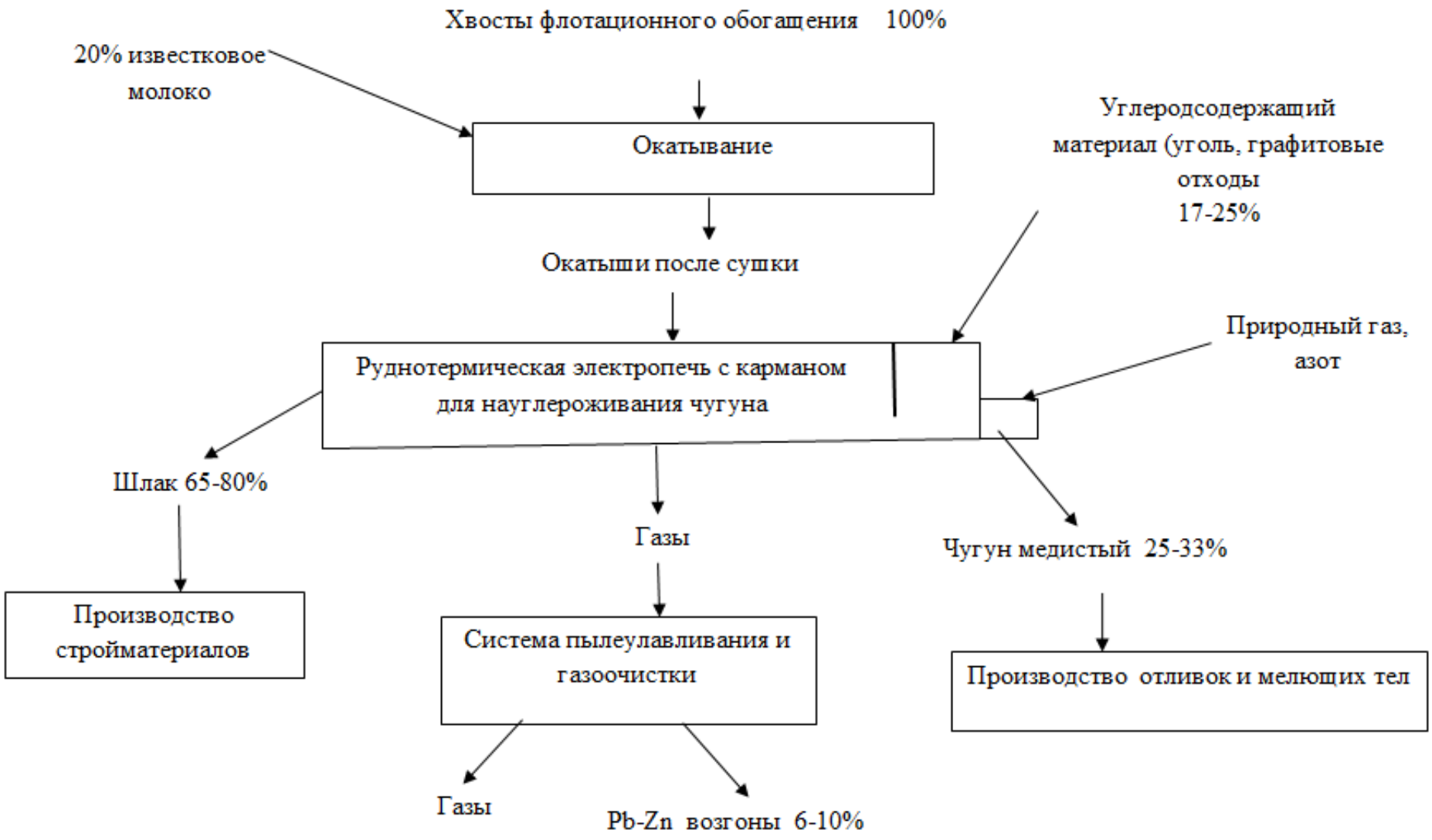


Рисунок 1 – Технологическая схема глубокого обеднения хвостов флотационного обогащения шлаков медеплавильных производств на ванне чугуна в руднотермической печи с выносным «карманом» для науглероживания

Секция 4

Естественнонаучное обеспечение программы «Индустрия 4.0»

The obtaining carbon nanofibers from rubber by electrospinning method

Yermagambet B.T., Kazankapova M.K., Nauryzbaeva A.T.
(LLP «Institute of coal chemistry and technology», Astana, Kazakhstan)

The article work is devoted to obtaining carbon nanofibers from the rubber by electrospinning method and studying the physicochemical properties of the obtained product.

Keywords: carbon nanofiber, electrospinning, rubber, carbonization, stabilization.

Carbon nanofibers (CNFs) are a class of such materials in which curved graphene layers or nanocones are folded into a quasi-one-dimensional thread, whose internal structure can be characterized by the angle α between the graphene layers and the fiber axis [1].

Carbon nanofibers are organic materials that are subject to thermally exposed and containing 92–99.99% carbon. Carbon fibers have a diameter thinner than a human hair [2].

Carbon fiber is one of the most popular types fibers used in the technique. Today, carbon fibers are obtained mainly from viscose and acrylonitrile fibers, heating them to high temperatures in inert medium, and from the pitches. Depending on the type of raw material for the production of carbon fibers, their modes and conditions heat treatments they have different strength, modulus of elasticity and other characteristics.

Carbon fiber is used in aircraft, ship, rocket and automotive, chemical and nuclear industries, construction. The fiber is used to produce carbon fiber, in as a raw material for the production of carbon fabrics, sorbents, filters, thermal insulation, electrodes, electric heaters, electromagnetic absorbing screens radiation products for electrical and radio engineering.

CNF attracted a lot of attention of scientists for its potential thermal, electrical, shielding and mechanical properties [3]. Due to their exceptional properties and low cost, they are now increasingly used in various materials, such as composites.

The continuous growth of the car park in all developed countries leads to a constant increase in the number of worn tires. In accordance with the data of the European Tire Recycling Association (ETRA), more than 2.5 million tons of depreciated automobile tires are produced in Europe every year. At the same time, the total amount of their processing does not exceed 30%. Worn tires are a source of long-term environmental pollution, as they are not biodegradable. Tires are also flammable and, in case of fire, it is quite difficult to extinguish them. At the same time, the depreciated automobile tires contain valuable raw materials: rubber, metal and textile cord.

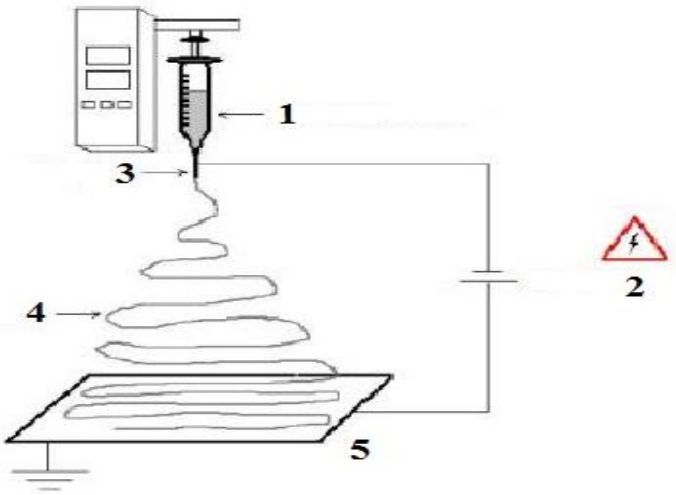
Rubber is an elastic material obtained by the vulcanization of rubber. Used for the manufacture of tires for various vehicles, seals, hoses, conveyor belts, medical, household and hygiene products, etc. It is obtained from natural rubber by vulcanization method - mixing with vulcanizing agent (usually with sulfur), followed by heating[4].

The purpose of this work is to obtain carbon nanofibers from rubber, which are obtained from used automobile tires.

Experimental part. We have obtained carbon fiber from rubber. Rubber samples were provided by Kazakhstan Rubber Recycling LLP (Astana). To obtain the CNF, we have chosen the electrospinning method, since this method is acceptable under laboratory conditions, and fine fibers are formed. Electrospinning is good in that, unlike conventional mechanical pulling of fibers from a solution, it does not place high demands on the chemistry of the process, does not require high temperatures to harden the fiber, and therefore allows to create fibers from long and complex molecules as a result of the control of capillary and electrostatic forces. The method of electroforming allows to obtain polymer fibers with a diameter on the order of several hundred nanometers [5].This method has significant drawbacks. It does not allow working with solutions of polymers with a small dielectric

constant. In addition, it uses high-voltage equipment, which, firstly, is quite expensive, and secondly, it makes serious demands on safety [6].

A typical electrospinning installation, as shown in Figure 1, consists mainly of three components: a capillary tube with a pipette or a small-diameter needle, a high voltage source, and a metal collecting screen.



1-solution, 2-high power source, 3-capillary, 4-nanofibres, 5-substrate

Figure 1 – Schematic diagram of the laboratory setup for the synthesis of CNF using the electrospinning method

At the first stage of preparation of the solution to obtain nanofibers, the process of carbonization of the rubber was carried out at a temperature of 400 ° C in a laboratory quartz reactor. Heating and cooling of the quartz reactor was carried out in an inert atmosphere of argon. To obtain an CNF method using electrospinning, a rubber is placed in a quartz reactor and heated to 400 ° C at a heating rate of 10–15 ° C / min and held at 400 ° C for 3–4 hours. Heating and cooling of the quartz reactor was carried out in an inert atmosphere of argon, at a gas velocity of 80 cm3 / min. Then the reactor is cooled and the intermediate products are collected.

The resulting sample is crushed, 1,2-dichloroethane is added and placed in an ultrasonic bath for 20-30 minutes for complete mixing. Polymethylmethacrylate is used as a binder, which is also mixed with 1,2-dichloroethane in an ultrasonic bath for 30 minutes. The resulting mixture in ratios of 1:1 are placed in an ultrasonic bath for 40 minutes at a temperature of 35 ° C. The finished mixture is collected in an insulin syringe and is installed on the reversing engine. A charge is applied to the tip of the syringe. Further, the engine turns on, and with the appearance of the first drop, the opposite charge is turned on. The charge of the same name is attracted to a substrate with an opposite charge and nanofibers are formed (Figure 3). Nanofibers are cured by solvent evaporation. The interelectrode voltage was 20–25 kV. High voltage is the basis of electroforming.

The process of electroforming begins when electrostatic forces between the charges accumulated in the molding solution and the electric field between the electrodes overcome the surface tension of the molding solution. The repulsive force between like charges stretches the visco-elastic stream of the molding solution.

The feed rate of the solution is 30, the voltage is 20-30 kV, the distance is 30 cm.

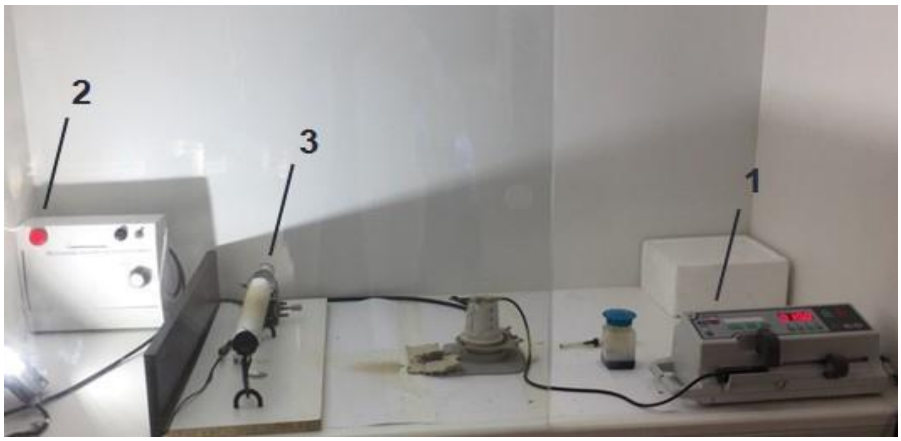
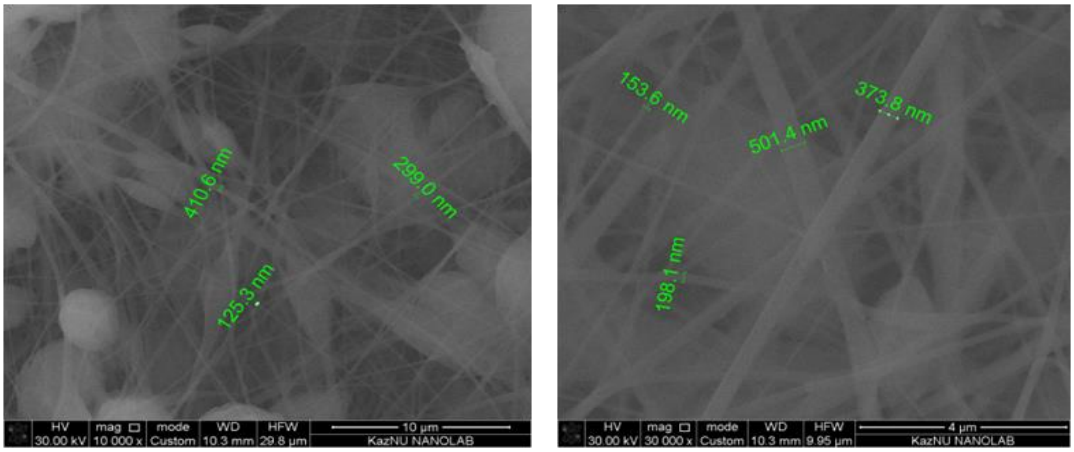


Figure 2 – Laboratory installation of electrospinnagus: pump syringe (1), high-voltage power source (2), substrate of aluminum foil (3)

The study of the elemental composition, structure, and dimension of the CNF was performed by energy dispersive X-ray spectroscopy on a SEM instrument (Quanta 3D 200i) with an attachment for energy dispersive analysis from EDAX (NNLOT, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty). For the study, the samples were fixed on a copper holder using conductive adhesive paper. The energy of the exciting electron beam in the analysis was 15 keV, the working distance was 15 mm.



a) b)

Figure 3 – Electron microscopic images of the sample: a) x10 000 b) x30 000 on a scanning electron microscope

In Figure 3, particles of a CNF with a diameter of 125.3 nm to 501.4 nm are clearly visible, the structural elements take the form of fibrils — threadlike formations, whose lengths exceed the diameter by more than one core.

The elemental composition of carbon fibers was by wt.%: C-90.19; O-4.44; Al-5.15; S-0.21.

On the first stage carbon nanofibres from rubber by the method of electrospinning were obtained. The study is perspective due to its possibility of large-scale production of carbon fibers from rubber on the market of Kazakhstan.

The present work was carried out within the framework of the scientific and technical program No. IRN BR05236359 on the topic: "Scientific and technological support of coal processing and production of high-conversion products of carbon chemistry" and by the

project No. IRN AP05130707 on the topic: "Development of technology and creation of production of carbon nanocomposite materials based on mineral domestic raw materials for gas phase and wastewater purification" funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

References

1 A. V. Melechko, V. I. Merkulov, T. E. McKnight, M. A. Guillorn, K. L. Klein, D. H. Lowndes, and M. L. Simpson, J. Appl. Phys. 97, 041301 (2005)JAPIAU000097000004041301000001. | First Citation first citation in article.
2 Громов, А.И. Технология получения и классификация углеродных волокон : монография / А.И. Громов. – М.: Недра, 1986. – 421 с.
3 Tibbetts, G.G., Lake, M.L., Strong, K.L., and Rice, B.P. "A Review of the Fabrication and Properties of Vapor-Grown Carbon Nanofiber/Polymer Composites, " Composites Science and Technology, 67(7-8) (2007):1709-1718.
4 Евстратов В. Ф. // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.] / гл. ред. А. М. Прохоров. — 3-е изд. — М. : Советская энциклопедия, 1969—1978.
5 Method of dispersing fluids. US Patent 705691 / Morton W.J., 1902. (https://patents.google.com/patent/US705691)
6 B.T. Ermagambet, M.K. Kazankapova, Zh.Kh.Ermogambetov, A.T. Nauryzbayeva, K.G. Kanagatov, L.D.Abylgazina. Methods for producing carbon Nanofibers from coal pitch, Reports Of the national academy of sciences Of the republic of Kazakhstan, 2018: 9-16.

Сверхкритическое водное окисление как альтернатива традиционным методам утилизации промышленных отходов

Аетов А.У., Мазанов С.В., Зарипов З.И., Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Хафизов М.И., Гумеров Ф.М.

(*ФГБОУ ВО «Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет», г. Казань, Российская Федерация)*

Представлена технология в рамках проведения работы по разработке процесса утилизации отходов, позволяющая существенно повысить эффективность процесса обезвреживания органических веществ и отходов по сравнению с традиционными методами.

Ключевые слова: окисление, утилизация водных стоков, сверхкритический флюид.

В современном мире роль химической отрасли промышленности крайне высока. Однако с ростом темпов производства растет и количество токсичных выбросов и отходов. Вследствие чего ресурсы расходуются чрезвычайно неэкономно, и, что самое главное, формируются серьезные экологические проблемы. В последние десятилетия экологи во всем мире регулярно фиксируют ухудшение экологической обстановки по трем основным направлениям: выбросы загрязняющих веществ в атмосферу, водопотребление и водоотведение, отходы производства и потребления.

К одной из серьезных проблем любого химического производства относится утилизация образующихся сточных вод (СВ). На данный момент современные методы утилизации СВ (термическое обезвреживание, захоронение и др.) бывают не всегда эффективны. Дальнейшее исследование новых путей очистки органических стоков является важной научно-технической задачей. Так, технология окисления, осуществляемая в водной среде в сверхкритических флюидных условиях, представляет собой один из экологически чистых способов переработки промышленных и бытовых отходов. В своей основе процессы окисления в сверхкритической водной среде проходят с образованием либо диоксида углерода и воды для углеводородных соединений, либо с образованием азота и пероксида азота для азотосодержащих соединений.

Так, для окисления органических соединений, содержащихся в СВ химических предприятий наиболее оправдано использование таких реагентов, как пероксид водорода, кислород, озон. Также к способу очистки от данного вида загрязняющих веществ можно отнести окисление в сверхкритических флюидных условиях (СКФ). Под СКФ подразумевается такое состояние воды, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой ($T_{кр}$=374°C, $P_{кр}$=22 МПа). Свойства вещества в сверхкритическом состоянии промежуточные между его свойствами в газовой и жидкой фазе [1].

Впервые явление сверхкритического состояния вещества обнаружил французский физик и механик барон Шарль Каньяр де ла Тур в 1822 году, нагревая различные жидкости в паровом автоклаве Папена. Внутрь автоклава он поместил кремниевый шарик. При встряхивании автоклава он слышал всплеск, создаваемый за счет того, что шарик преодолевал границу раздела фаз. Встряхивая автоклав по ходу нагревания прибора, Каньяр де ла Тур заметил, что звук, издаваемый шариком при столкновении со стенкой шара, в определенный момент резко меняется — становится глухим и более слабым. Для каждой жидкости это происходило при строго определенной температуре, которую стали именовать точкой Каньяра де ла Тура [2].

Также стоит отметить, что большая доля отходов химических производств - это водные растворы органических и неорганических соединений, в которых содержатся ценные компоненты, которые безвозвратно теряются в процессе очистки и утилизации.

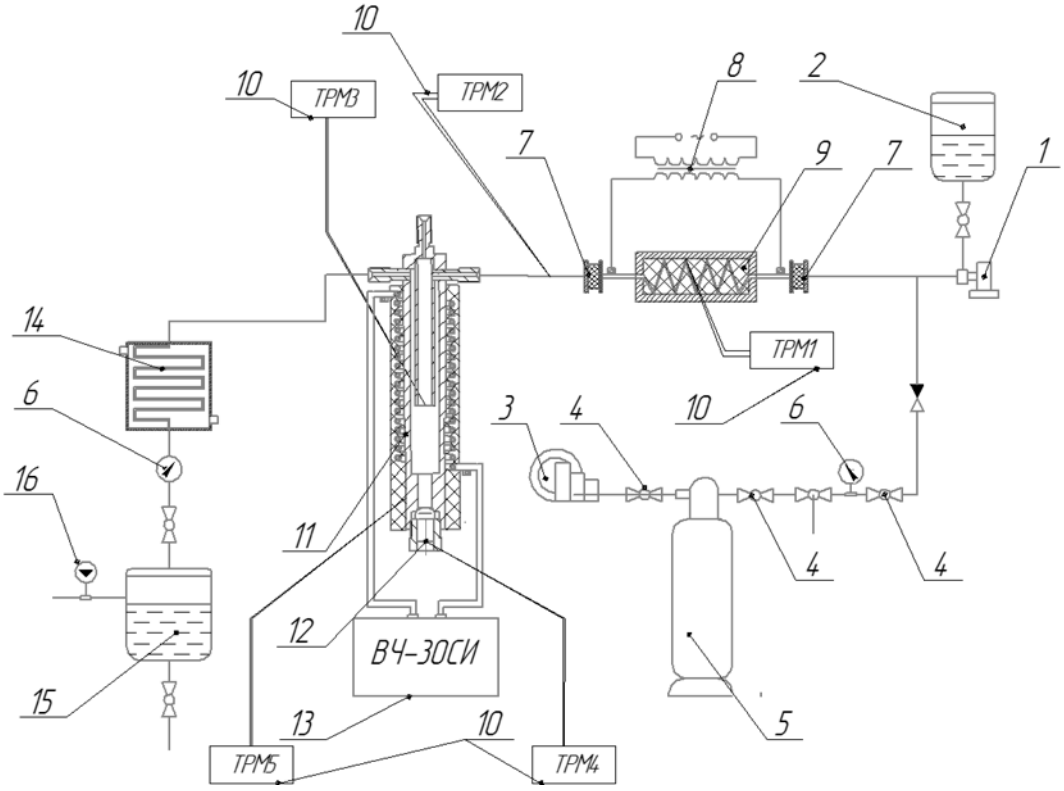
Экономические издержки предприятия, наряду с экологическими проблемами, обуславливают невозможность эффективного и рентабельного подхода к выделению ценных компонентов из сточной отмывной воды и, тем самым, не находят отражения в технологической схеме промышленного производства. В связи с этим, выделение дорогостоящих компонентов из промышленных сточных вод рентабельным путем также является актуальной задачей.

Этапы развития нефтехимических технологий включают стадии их создания и постоянного совершенствования с целью повышения эффективности переработки сырья и экологичности, поэтому не перестают быть актуальны работы, направленные на улучшение технологий. На промышленной площадке ПАО «Нижнекамскнефтехим» (Российская Федерация, Республика Татарстан) реализован метод совместного получения оксида пропилена и стирола. Активными катализаторами на данном производстве являются металлы, ионы которых обладают высоким положительным зарядом, наличием вакантных орбит, способностью принимать пары электронов, склонностью к образованию неустойчивых комплексов с реагентами.

Общепризнанным является мнение о наибольшей активности катализаторов на основе таких металлов переменной валентности, как молибден, ванадий, вольфрам. Эти металлы обладают такими свойствами как наличие высокого положительного заряда, способность к присоединению электронной пары за счет вакантных электронных орбит. Существенной особенностью этих металлов является склонность к образованию комплексов разной степени устойчивости с олефинами, кислородсодержащими соединениями и другими веществами. К числу комплексующихся соединений, несомненно, относятся и гидропероксиды. Гетеролитический распад связи О-О приводит к образованию комплекса с металлом [3].

В промышленной практике олефинов в основном используются молибденсодержащие катализаторы, получаемые путем растворения порошкообразного металлического молибдена в спиртовом растворе пероксидов [4]. Любой катализатор имеет срок службы, ограниченный уровнем активности и целостностью структуры носителя. В благоприятном варианте по окончании данного срока катализатор может быть подвергнут регенерации. К примеру, используемый молибденовый комплекс после отмывки продукта реакции концентрируется в отмывной воде, которая подвергается лишь термическому обезвреживанию, в результате чего соли молибдена высокой стоимости теряются, распределяясь в дымовых газах и соответствующем расплаве. Экономические издержки усугубляются и возникающими при этом экологическими проблемами. Вышеотмеченное имеет место и обусловлено, прежде всего, отсутствием эффективного и рентабельного подхода к выделению солей молибдена из отмывной воды. Так, например, в работах [5, 6] приведены некоторые способы по выделению молибдена из щелочного отхода. Это и возврат кубовых остатков («тяжелой фракции») в процесс для рециркуляции молибдена; технология выделения молибдена из щелочного отхода с использованием сернистых стоков производства окиси этилена, с получением нерастворимых сульфидов молибдена, которые могут быть восстановлены до металлического молибдена; способ выделения молибдена из реакционной смеси после эпоксидирования олефинов органическими пероксидами путем обработки их водными растворами щелочных агентов и многие другие. Однако, предлагаемые методы не нашли отражения в технологической схеме промышленной установки, в настоящий момент на производстве щелочной отход подвергается термическому обезвреживанию в печах [5].

В рамках проведения работы по разработке процесса утилизации отхода в СКФ условиях реакционной смеси на кафедре теоретических основ теплотехники Казанского национального исследовательского технологического университета создана и запущена оригинальная экспериментальная установка проточного действия (рисунок 1) [7].



1 - насос высокого давления; 2 - ёмкость для исходного стока; воздуха; 3 - компрессор воздушный; 4 - вентиль; 5 - ресивер; 6 - манометр; 7 - токоизолирующий элемент; 8 - понижающий трансформатор; 9 - теплообменник для нагрева подаваемой смеси; 10 - датчик температуры (термопара); 11 - реактор; 12 - камера для сбора осадка; 1 3- высокочастотный индукционный нагреватель ВЧ-30; 14 - холодильник; 15 - емкость сбора очищенных стоков; 16 - газовый расходомер

Рисунок 1 – Принципиальная схема проточной установки сверхкритического водного окисления (СКВО)

Процесс СКВО на проточной установке протекает следующим образом: предварительно разбавленный дистиллированной водой промышленный водный сток поступает в насос высокого давления 1 из емкости 2, где сжимается до 25 МПа, а затем в теплообменник 9, нагрев осуществляется пропусканием тока через змеевик теплообменника, подключенного в цепь вторичной обмотки трансформатора 8. Воздух сжимается в компрессоре 3 до 25 МПа, поступает в ресивер 5 и затем поступает в тот же теплообменник 9. Предварительно нагретая до сверхкритической температуры смесь из стока и воздуха в рассчитанном объемном соотношении направляется в реактор с индукционным нагревом для осуществления химических реакций в сверхкритических условиях 11, где протекает реакция водного окисления. Нагрев смеси в реакторе осуществляется за счет змеевика-индуктора. Управление нагревом регулируется с помощью высокочастотного индукционного нагревателя 13.

Неорганические соединения, не растворившиеся в сверхкритической воде, выпадают в твердый осадок в камере 12. Реакция СКВО протекает с выделением тепла и не требует больших энергозатрат после выхода на рабочий режим. Очищенный сток после реактора поступает в охладитель 14. Затем очищенный сток проходит через регулятор давления и поступает в сборник жидкости и отделитель воздуха 15. Температура в реакторе и в теплообменниках измеряется и регулируется терморегуляторами 10 марки ТРМ-1 «Овен». Расход воздуха измеряется расходомером газовым VA-420 16.

Отличительной особенностью данной установки является использование высокочастотного индукционного нагревателя (13). Преимущество индукционного нагрева заключается в том, что тепло полностью передается реакционной смеси, при этом достигается высокая скорость нагрева, повышается его равномерность. Высокая концентрация и точная локализация энергии электромагнитного поля обеспечивает короткий цикл и высокую производительность химического процесса [8].

Основным качественным показателем степени загрязнения СВ является химическое потребление кислорода (ХПК). ХПК – это количество кислорода, потребленное при общем химическом окислении органических компонентов до неорганических продуктов. Анализ ХПК осуществляется с помощью Анализатора ХПК *"Эксперт-003-ХПК"* фотометрический с термореактором на 26 проб в соответствии с ГОСТ Р 52708-2007. Сущность метода измерения ХПК заключается в обработке пробы воды серной кислотой и бихроматом калия при заданной температуре в присутствии сульфата серебра (катализатора окисления) и сульфата ртути (II), используемого для снижения влияния хлоридов. Значение ХПК в заданном диапазоне концентраций осуществляется путем измерения оптической плотности исследуемого раствора при заданном значении длины волны 430 или 605 нм (в зависимости от диапазона измерения) с использованием градуировочной зависимости оптической плотности раствора от значения ХПК.

Коэффициент ХПК можно рассчитать как отношение окислителя, необходимого для окисления водного стока, к количеству этого водного стока [9]:

$$ХПК = \frac{m_{окислителя}}{m_{вод.стоков}} \quad (1)$$

Оценкой параметра эффективности окисления является конверсия процесса, которая определяется по формуле:

$$X = 1 - \frac{ХПК_к}{ХПК_н} \quad (2)$$

где $ХПК_н$ – ХПК исходного стока, а $ХПК_к$ – значение после эксперимента.

В работах [7-11] приведены результаты проведённых экспериментов по окислению промышленного водного отхода производства совместного получения оксида пропилена и стирола на ПАо «Нижнекамскнефтехим». Проведенные авторами исследования показывают возможность реализации процесса СКВО для утилизации промышленных стоков с целью выделения ценных неорганических соединений, а также получения воды, пригодной для вторичного использования в производстве.

Благодарности

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-06041_мк).

Источники

1 Востриков А., Федяева О., Фадеева И., Сокол М. Образование наночастиц Al_2O_3 при окислении алюминия водой при суб- и сверхкритических параметрах // Сверхкритические Флюиды: Теория и практика. – 2010, Т.5. – С.12-24.

2 Поляков В.Н., Баграташвили В.Н. Сверхкритические среды: растворители для экологически чистой химии // Российский химический журнал. – 1999, Т. 43, №5.

3 Тунцева С.Н. Молибденовые катализаторы эпоксидирования олефинов с использованием продуктов, получаемых из пероксидсодержащих сточных вод. Диссертация на соискание ученой степени к.т.н. – Казань: 2014. – 131 с.
4 Тунцева С.Н., Гайфуллин Р.А., Бадртдинова А.И., Тухбатов Б.Р., Гайфуллин А.А. Катализатор эпоксидирования олефинов на основе молибденовой сини. // Вестник Казанского технологического университета. – 2017, Т. 20, №16. – С. 22-24.
5 Каюмов Р.А., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. Утилизация молибденсодержащего отхода с использованием сверхкритических флюидных сред. – Нижнекамск: монография, 2016. – 145 с.
6 Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем производств промышленности синтетического каучука. – Л.: Химия, 2-е изд., перераб, 1986 – 224 с.
7 Aetov A.U., Gumerov F.M., Usmanov R.A. et al. Oxidation of Fatty Acids by Hydrogen Peroxide in Aqueous Medium Under Supercritical Fluid Conditions // Mass Spectrometry & Purification Techniques. – 2017,V. 3, I. 1. – P. 1-4.
8 Корочкина О.А., Зиннатуллин А.И., Хафизов М.И., Аетов А.У., Усманов Р.А. Исследование процесса сверхкритического водного окисления на установке проточного типа с индукционным нагревом // Вестник технологического университета. – 2018, Т.21, №3. – С.59-63.
9 Мазанов С.В., Аетов А.У., Усманов, Р.А. и др. Окисление уксусной кислоты пероксидом водорода в водной среде в сверхкритических флюидных условиях // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2018, Т. 13, №3. – С. 103-108.
10 Almaz Aetov, Sergei Mazanov, Zufar Zaripov, Farid Gumerov. Experimental study of the supercritical water oxidation process within the framework of solving the task of chemical production industrial water runoff treatment // Matec Web of Conference. – 2018, V. 245 – P. 1-4.
11 Aetov A. U., Mazanov S. V., Gabitova A. R. et al. Concentration of Molybdenum Oxides and Salts in a Supercritical Water Medium // Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2019, V. 14, I. 1 – P. 265-269.

Фенантрен гидрогенизациясы үрдісіне жаңа каталитикалық жүйелердің әсері

Айтбекова Д.Е., Түсіпхан А., Балпанова Н.Ж., Байкенов М.И.
(Е.А. Бөкетов ат. Қарағанды мемлекеттік университеті,
Қарағанды қ., Қазақстан)

Жұмыста модельді объект ретінде алынған фенантреннің сутек доноры этанолдың қатысындағы каталитикалық гидрогенизациясы үрдісі бойынша нәтижелер келтірілген. Катализаторлар ретінде синтезделген наноөлшемді Fe_3O_4, сфералық катализаторлар (NiO/SiO_2 және Fe_2O_3/SiO_2) алынды. Сонымен қатар, микросфералық кремнийқұрамды тасымалдағыш бетіне қондырылған никель және темір негізіндегі сфералық катализаторларды (NiO/SiO_2 және Fe_2O_3/SiO_2) алудағы золь-гель әдісі келтірілді. Катализаторлардың модельдік объект фенантренді гидрогенизациялау кезіндегі гидрлеу және деструкция өнімдері бойынша белсенділігіне баға берілді.

Кілт сөздер: гидрогенизация, фенантрен, нанокатализатор, полиароматты қосылыстар.

Қазіргі уақытта «жеңіл мұнай» ресурсының тапшылығына байланысты ауыр мұнай және қатты көмірсутектік шикізатты өңдеуге байланысты жұмыстар көптеп қарастырылуда. Мұнаймен салыстырғанда синтетикалық сұйық отын көмірден 7-8 есе жоғары алынатыны белгілі. Жоғарғы шығынға қарамастан көп елдерде өнімді сұйылтуға және көмірді, таскөмір шайырын гидрогенизациялауды жақсарту жұмыстары ғылыми зерттеулер және тәжірибелік жұмыстар бойынша жалғасуда.

Қарағанды облысында Шұбаркөл үлкен көмір бассейні орналасқан, ондағы көмірді ашық түрде өндіреді. Шұбаркөл бассейні аймағында арнайы кокс және біріншілік таскөмір шайырын өндіру зауыты жұмыс істейді. Біріншілік таскөмір шайыры және оның фракциясы мұнайхимия және көмірхимия салалары үшін бастапқы шикізат бола алады.

Көмірден химиялық өнімдер алу үшін оның органикалық массасын құраушыларға ыдырату керек. Егер ыдырату сутек қатысында термиялық өңдеу, яғни гидрогенизация арқылы жүзеге асырылса, көмірден сұйық өнімдер алуға болады [1].

Гидрогенизация кезінде негізгі екі мәселе шешімін табады: бастапқы заттың сұйылуы және оның сутекпен қанығуы. Үрдістің шарттарына және оның жүргізілу қарқындылығына байланысты гидрогенизация қатты отынды жоғары сапалы мотор майларына немесе органикалық синтезге арналған шикізаттарға айналдыра алады.

Көмірдің органикалық массасының (КОМ) негізгі бөлігін құрылымы біркелкі емес үшөлшемді полимер құрайды, оның қаңқасының қаттылығы ішкі донорлы-акцепторлы әрекеттесулердің әсерінен күшейеді. Технологиялық мақсаттар үшін салыстырмалы түрде «жас» көмірлер қолданылады. Олардың өзін 50-60% КОМ құрайды, ал органикалық масса полиароматты қосылыстардан тұрады [2].

Полиароматты қосылыстардың деструктивті гидрогенизациясын зерттеу жоғарыда аталып өткен көмірді сұйылту үрдісін жақсарту мақсатында жүргізілуде. Қатты отынның құрамында көптеп кездесетін полициклды ароматты қосылыстардың бірі – фенантрен, ол алғаш рет таскөмір шайырынан алынған. Фенантреннің сызықты емес құрылымы реакция қабілеттілігінің оның сызықты изомері – антраценмен салыстырғанда төмен екенін түсіндіреді.

Жұмыста модельді объект ретінде алынған фенантреннің сутек доноры ретінде алынған этанол қатысындағы каталитикалық гидрогенизациясы үрдісі бойынша нәтижелер келтірілген. Катализаторлар ретінде синтезделген наноөлшемді Fe_3O_4 [3], сфералық катализаторлар (NiO/SiO_2 және Fe_2O_3/SiO_2) алынды. Сонымен қатар, микросфералық кремнийқұрамды тасымалдағыш бетіне қондырылған никель және

темір негізіндегі сфералық катализаторларды (NiO/SiO_2 және Fe_2O_3/SiO_2) алудағы золь-гель әдісі келтірілді. Катализаторлардың модельдік объект фенантренді гидрогенизациялау кезіндегі гидрлеу және деструкция өнімдері бойынша белсенділігіне баға берілді.

Мұнайда антрацен мен оның туындыларына қарағанда фенантрен және оның гомологтары көптеп кездеседі. Фенантрен сызықты емес құрылысына байланысты тіпті белгілі өндірістік катализаторлар қатысында да қиын гидрленеді, фенантреннің гидрленуі изомері антраценмен салыстырғанда қиын жүреді. 1 суретте антрацен мен фенантреннің құрылымдық формулалары келтірілген.

a b

1 сурет – Антрацен молекуласының (a) және фенантрен молекуласының (b) құрылымдық формулалары

Әдебиеттерден [4, 5] белгілі болғандай төмен молекулалы спирттер гидрогенизациялау үрдісінде сутек-донорлық қабілетке ие болады. Алифатты спирттердің тұрақтандырғыш қасиеті рекомбинацияға кедергі келтіретін белсенді радикалды орталықтармен әрекеттесу қабілетіне негізделген. Тұрақтандыру сутегі атомдарын тасымалдау арқылы да, гидрлеу арқылы да жүзеге асады. Спирттер сәйкес альдегид және кетонға дейін тотығады. Спирттерді пайдалану катализатор және молекулалы сутегі қатысынсыз сұйық өнімдерді алуға мүмкіндік береді.

Нанокатализатордың (Fe_3O_4), никель және темір негізіндегі сфералық катализаторлардың (NiO/SiO_2 және Fe_2O_3/SiO_2) фенантрен гидрогенизациясына әсерін бағалау үшін үрдіс сутектің бастапқы қысымы 3 МПа, температура 380 °С болатын көлемі 0,05 л жоғары қысымды реакторда 120 мин уақыт бойында жүргізілді. Алғашқы компоненттері (фенантрен – 1 г, катализаторлар мөлшері 1 мас. %, сутек доноры ретінде 5 мл этил спирті) алдын-ала араластырылып, автоклавқа енгізілді. Автоклав сутек газымен қажетті қысымға дейін үрленді. 10 °С/мин қыздыру жылдамдығымен қажет температураға дейін қыздырылған уақыт гидрогенизация үрдісінің бастапқы уақыты ретінде алынды. Үрдіс аяқталған соң автоклав бөлме температурасына дейін суытылып, гидрогенизация өнімдері бензолмен ерітіліп алынды.

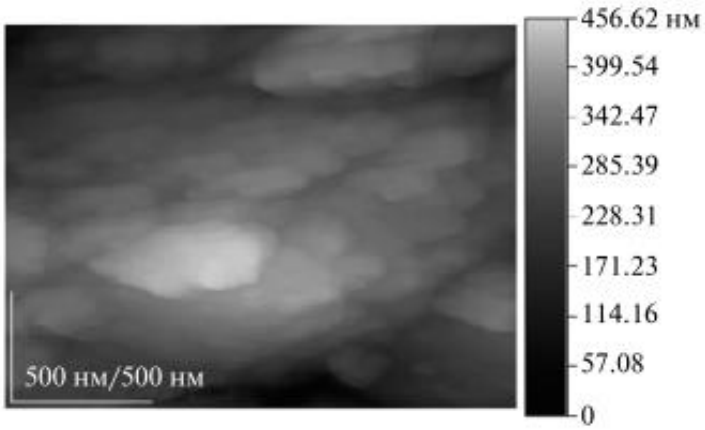
Гидрогенизация өнімдерінің құрамын анықтау хромато-масс-спектрометрия әдісімен "*Agilent*" (АҚШ) фирмасының *HP 5890/5972 MSD* қондырғысында жүргізілді.

(NiO/SiO_2 және Fe_2O_3/SiO_2) сфералық катализаторлары микросфералық крменийқұрамды тасымалдағыштың бетінде біркелкі таралған никель және темір оксидтері. Микросфералық кремнийқұрамды тасымалдағыш көмір ЖЭС күл қалдықтарынан алынады. Көмірдің минералды бөлігін түйіршіктеп, оны ішкі газдармен үрлегенде идеалды пішінді сфералар пайда болады. Микросфералық кремнийқұрамды тасымалдағыштың құрамы рентгенспектралды әдіспен анықталды (%): SiO_2 55,39; Al_2O_3 2,01; Fe_2O_3 7,72; TiO_2 1,75; CaO 2,61; K_2O 2,35; MgO 1,5; Na_2O 2,73.

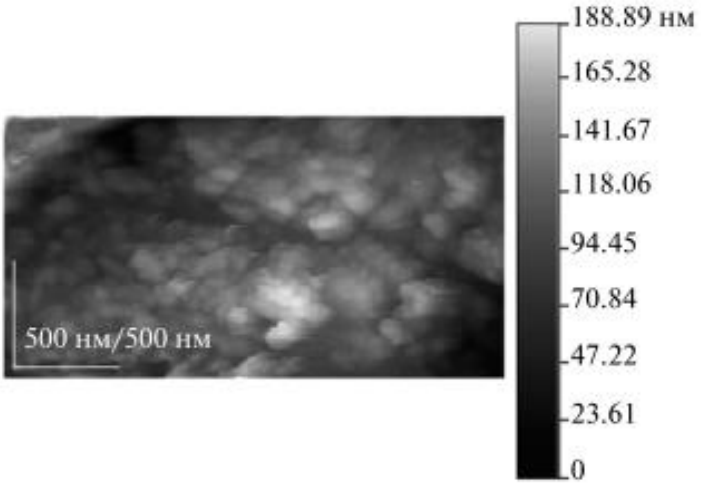
Микросфералық кремнийқұрамды тасымалдағыш күл қалдықтарынан лабораториялық жағдайларда дистилденген суға салу арқылы тазартылды. Тығыздық айырмашылықтарына байланысты күл қалдықтарының өздігінен флотациялық бөлінуі жүреді, ауыр күл фракциясы тұнып, жеңіл қуыс алюмосиликатты микросфера су бетіне қалқып шығады. Кейін ол жинап алынып, құрғатылады. Содан соң дайындалған никель және темір тұздарының ($NiCO_3$, $FeSO_4$) 10%-дық ерітінділерімен өңделіп, кептіріліп, 60

мин бойы 600°С температурада қыздырылды. Алынған сфералық катализаторлардың беттік топографиясы *JEOL* фирмасының *JSPM-5400* атомды-күштік микроскопында түсірілді. 2, 3 суреттерде NiO/SiO_2 және Fe_2O_3/SiO_2 сфералық катализаторлардың беткі қабатының морфологиясы келтірілген.

Тасымалдағыш табиғатының жоғары дисперсті никель және темір бөлшектерін алуда маңызды орынға ие екенін болжауға болады. Көмірсутекті шикізатты өңдеуде шикізаттың барлық көлемінде біркелкі таралған жоғары дисперсті бөлшектер ретінде қосылған катализаторлардың тиімдірек екендігі белгілі [6].



2 сурет – NiO/SiO_2 сфералық катализаторының беткі қабатының морфологиясы



3 сурет – Fe_2O_3/ SiO_2 сфералық катализаторының беткі қабатының морфологиясы

Жоғарыда аталған катализаторлар мен нанокатализатор қатысында және катализаторсыз фенантрен гидрогенизациясы өнімдерінің шығымы 1 кестеде келтірілген.

Фенантреннің каталитикалық гидрогенизациясы кезінде гидрлеу және гидрогенолиз өнімдерінің түзілгенін байқаймыз.

Нанокатализатор және сфералық катализатор қатысында фенантренді гидрогенизациялау үрдісі кезінде бесмүшелі сақиналы қосылыс флуорен түзілді. Оны дигидрофенантреннің изомері 9-метилфлуорен қосылысының деструкция өнімі ретінде де қарастыруға болады. Флуоренді реакциялық қабілетіне ұқсас болуына байланысты дифенилдің гомологы деп қарастырады [7].

Катализаторсыз гидрогенизация үрдісінің нәтижесінен көріп отырғанымыздай, фенантреннің сутек доноры қатысындағы конверсиялану дәрежесі 4,2%-ды ғана құрады.

1 кесте – Фенантрен гидрогенизациясы өнімдерінің шығымы

Қосылыс	Шығымы, %			
	Катализаторсыз	NiO/SiO_2	Fe_2O_3/ SiO_2	Fe_3O_4
1-Метилбензол				2,9
Нафталин		0,14	0,08	
1-Метилнафталин		0,11		
Дифенил			0,03	2,2
2-Этилнафталин			0,05	
Флуорен		0,98	0,97	11,6
9-Метилфлуорен		0,42	0,18	
9,10-Дигидроантрацен		0,41	0,44	
9,10- Дигидро-фенантрен		4,5	4,3	43,1
Антрацен		8,8	9,3	
1,2-Дигидро фенантрен	4,2			
Фенантрен	95,8	83,1	84,7	40,2
Конверсиялану дәрежесі	*4,2*	*17,0*	*15,34*	*58,9*

Сфералық катализаторлардың белсенділігі мен селективтілігі өзара жуық. Осы катализаторлар қатысында фенантрен гидрогенизациясы кезінде изомерлену реакциясы орын алып, дигидроантрацен және антрацен түзілген. [8] жұмыста фенантренді темір құрамды катализаторлармен гидрлеу кезінде алдымен дигидро- және тетрагидротуындылары түзіліп, олар сәйкесінше дигидроантрацен мен тетрагидроантраценге изомерленетіні және реакция барысында соңғы екеуінің антраценге дейін дегидрленетіні туралы қорытынды жасалған.

Катализаторсыз және сфералық катализаторлар жағдайында гидротуындылардың үлесі 4-5% аралығын құрайды.

NiO/SiO_2 катализаторы қатысындағы фенантрен гидрогенизациясы кезінде деструкция өнімдері 1,65%-ды, Fe_2O_3/SiO_2 катализаторы қатысында 1,31%-ды құрайды. Бұл осы катализаторлардың белсенділігінің төмен екендігін көрсетеді.

Синтезделген нанокатализатор Fe_3O_4 салыстырылып отырған каталитикалық жүйелердің ішінде ең жоғары белсенділік көрсетті. Мұнда фенантреннің 43%-дан астам дигидротуындысы, 17%-ға жуық деструкция өнімдері түзілгенін байқаймыз.

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде этанолдың сутек-донорлық функциясы және Fe_3O_4 нанокатализаторының көмірдің органикалық массасын құраушы полиароматты қосылыстардың бірі, модельдік объект – фенантренді гидрогенизациялау үрдісіндегі жоғары белсенділігі көрсетілді.

Әдебиеттер

1 Иванкова Е.А., Равич Б.М. Облагораживание углей. // Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Техника». – 1985, № 3. – 64 с.
2 Калечиц И.В. Моделирование ожижения угля. М.: ИВТАН, 1999. 229 с.
3 Jongham P., Kwangjin A., Yosun H., Je-Geun P., Han-Jin N., Jae-Young K., Jae-Moon H., Taeghwan H. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals // Natural Materials. 2004. № 3. P. 891.
4 Тегай Ф., Алиулина В.В., Плопский Е.Я. // Химия твердого топлива. – 1983, № 5. – С. 92.
5 Губин С.П., Меньшов В.И., Кирилец В.М. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1983, № 12. – С. 2835.
6 Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. М.: Наука, 1990. – 470 с.
7 E. Clar. Polycyclic Hydrocarbons. Volume 1. London and New York: Academic Press, 1964. 457 p.
8 Мейрамов М.Г. Ангулярно-линеарная изомеризация при гидрировании фенантрена в присутствии железосодержащих катализаторов // Химия твердого топлива. 2017. № 2. С. 42.

Квантово-химическое исследование некаталитического окислительного дегидрирования олефинов, аренов и структур, имеющих признаки асфальтенов, применительно к технологии сверхкритической флюидной экстракции тяжелых нефтей и асфальтенов

Габитова А.Р., Гумеров Ф.М., Курдюков А.И., Кульжанов И.А.
(Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия)

Квантово-химически методом DFT с функционалом плотности uB3LYP и базисным набором 6-311++g(df,p) исследованы первичные стадии окисления алканов, олефинов, аренов и наиболее характеристических типов подструктур асфальтенов. Дано фундаментальное обоснование технологии СКФ экстракции тяжёлых нефтей и асфальтенов. Показано, что в технологии СКФ экстракции тяжёлых нефтей и асфальтенов пропан-бутановой смесью, возможна дополнительная активация процесса экстракции кислородом воздуха в виду того, что алканы в значительной степени являются менее реакционноспособными в сравнении с асфальтеновыми структурными фрагментами.

Ключевые слова: тяжелые нефти, асфальтены, радикалы, сверхкритическое флюидное (СКФ) состояние, сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ), квантово-химическое моделирование, механизм реакции.

Нефтяная промышленность является одним из крупных источников загрязнения окружающей среды. В соответствии с этим требуются неотложные меры по исправлению существующей экологической ситуации на предприятиях отрасли.

Многокомпонентный состав продукции нефтешламовых амбаров, наличие в них различных химических соединений создают многие проблемы в разработке технологии их утилизации, извлечения из них товарной нефти, очистки от нефтепродуктов твердого остатка. Высокая вязкость, повышенное содержание механических примесей и, самое главное, высокая агрегативная устойчивость амбарных эмульсий обусловлены, главным образом, повышенным содержанием асфальтенов, смол, парафинов и других компонентов [1].

Из выше изложенного следует, что обращение с нефтяными шламами является сложным и трудоемким процессом. Более того, среди применяемых технологий нет безотходных и экономически рентабельных.

Сверхкритическая флюидная экстракционная (СКФЭ) технология переработки нефтяных шламов, предлагаемая нами, является крайне актуальной, экологически оправданной и перспективной с точки зрения экономической целесообразности и рентабельности. В работах [2-3] достигнуты хорошие результаты по выделению углеводородов из безводных нефтяных шламов и нефтяносных песков с использованием СКФЭ процессов. Целью данной работы является экспериментальное и теоретическое исследование выделения углеводородов из водоняфтеных шламов с использованием СКФЭ процесса с пропан-бутановым экстрагентом.

Объектами исследования являются большие коллоидные системы, имеющие в своём составе смешанные нафтено-ареновые функционально замещённые, чаще всего плоские, молекулярные образования, соединённые молекулярными алкильными мостиками, содержащими также алкеновые фрагменты, эфирные и сложноэфирные структурные элементы. Размеры молекул нефтяных асфальтенов достигают 10–50 Å, включая алкильные цепи длиной до 20 Å, смолисто-асфальтеновые «пачечные» структуры в сырых нефтях имеют диаметр того же порядка (до 40–50 Å),включая по 4–6 молекулярных слоев, по краям которых располагаются преимущественно короткие

насыщенные группы С1–С5, но присутствуют также линейные и разветвленные цепи до С20 и более [4-6]. Физический подход позволяет объяснить разбивку асфальтеновых мицелл на более мелкие коллоидные частицы за счёт разрыва донорно-акцепторных связей и чем полярнее растворитель, тем эффективней будет проходить экстракция [1-3,7-11]. При этом исследования асфальтенов, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), обнаруживают их значительную парамагнитную активность [12]. Это является весомым аргументом для поиска химической специфики процессов СКФЭ.

Нефтяные пласты содержат кислород воздуха, для которого триплетное бирадикальное состояние является его основной формой [13]. Кислород выступает в качестве окислителя в исследуемых реакциях. Он ответственен за генерацию других радикальных активных форм кислорода и, соответственно, алкильных, фенильных, арильных, феноксильных, алкоксильных и других радикалов. Учитывая то, что все радикалы на какой-то стадии радикального цепного механизма рекомбинируют, вследствие чего образуются синглетные или бирадикальные триплетные продукты практически в равном соотношении. ЭПР исследования асфальтенов информируют о том, что асфальтены – это концентрат парамагнитных молекул, причем именно в бирадикальных триплетных формах [12], время жизни модельного триплетного нафталина составляет 130 мс [14,15], что достаточно долго и свидетельствуют об исключительной радикальной активности, которая практически не уменьшается со временем, а с повышением температуры количество парамагнитных центров значительно возрастает.

Вычислительные методы и техника интерпретации расчетных данных

Квантово-химические исследования осуществлялись в операционной системе *Linux* с использованием программы «*Gaussian 09*», реализующей метод DFT, с функционалом плотности B3LYP с базисным набором 6-311++g(*df,p*).

На рисунках и в таблицах статьи приводятся расчетные энергии активации прямого ($E^{\neq}$) и обратного ($E^{\neq}$_) направлений реакции и тепловой эффект реакции (Q). Кроме того, приводятся также термодинамические характеристики для температуры 298.15 K для прямого и обратного направления элементарного акта, соответственно: энтальпия активации ($\Delta H^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$_), активационная энергия Гиббса ($\Delta G^{\neq}$, $\Delta G^{\neq}$_) и энтропия активации ($\Delta S^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$_), а также энтальпия реакции (ΔH). Взаимный перерасчет термодинамических параметров при необходимости проводился по формуле $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

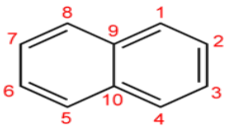
Переходные состояния обозначаются аббревиатурой **TS**. В реакционных схемах пунктирной линией ------- выделены расстояния между атомами, представляющие интерес для обсуждения, и ориентационные связи, превышающие длину в 2.6 Å, то есть максимальную длину водородной связи или зарождающиеся или разрывающиеся связи в переходном состоянии. В реакционных схемах жирным шрифтом выделены символы атомов, которые формируют новые связи или между которыми рвутся старые связи.

Перевод единиц хартри в ккал/моль осуществляли по соотношению: 1 хартри = 627.5095 ккал/моль, 1 калория = 4.184 джоуля.

Результаты и их обсуждение

Для проведения квантово-химического моделирования активности ареновой части асфальтенов в качестве простейшего ароматического конденсированного полицикла был выбран нафталин (бицикло-[4.4.0]-дека-1,3,5,7,9-пентаен). В качестве реагентов были подобраны простейшие структурные аналоги асфальтеновых субструктур. Ранее, в статье [16], нами были проведены квантово-химические расчеты аналогичных систем в программном пакете Priroda 16 с функционалом плотности PBE и базисным набором L11, которые показали системное занижение термодинамических характеристик на 1.5-2 ккал/моль по сравнению с данными таблицы 3 настоящей статьи.

Исходя из результатов моделирования, геометрия триплетных бирадикальных состояний дифенила, 1-метоксинафталина, нафталин-1-карбоновой кислоты, α-нафтола и нафталина незначительно отличается от аналогичных синглетных форм, отсутствует заметное разрыхление (удлинение) С–С или С–О связи, что говорит о том, что триплетные бирадикалы делокализованы по ароматической системе, однако неравномерно.



Основная спиновая заселённость нафталина сосредоточена на атомах 1, 4, 5 и 8 и составила (0.47) для каждого из них; в нафталин-1-карбоновой кислоте на атомах 3 (0.35), 5, 8 (0.22) и на карбоксильном углероде (0.35); в 1-метоксинафталине на атомах 1 (0.28), 4 (0.27), 5 (0.35), 8 (0.29); в α-нафтоле на атомах 1 (0.34), 4 (0.29), 5 (0.29), 8 (0.27). Что означает, что в сравнении с одноцентровыми радикальными частицами, делокализация спина в арильных системах приводит к снижению их радикальной активности. Это подтверждается при анализе термодинамической сдвига в сторону исходных триплетных бирадикальных систем, полученного в результате моделирования (Таблица1 TS2, TS3-TS4). Предсказуемо, что дальнейшее увеличение количества сопряжённых циклов в аренах сделает триплетные бирадикалы более стабильными. Обратная термодинамическая зависимость наблюдается только в случае реакционных систем с переходными состояниями (Таблица1 TS1 и TS5). Это означает, что триплетный бирадикал 1-метоксинафталина достаточно просто гомолитически расщепляет свою метоксильную связь на метильный радикал и нафтилоксильный радикал. То есть триплетные бирадикальные ароматические гидроксилы при комнатной температуре вступают в реакции с алкенами, генерируя два радикала – аклил-радикал и нафтилоксильный радикал. Введение в α-положение фурана такого акцепторного заместителя как пиридил, также делает этот агент очень активным для радикального отщепления α-водорода.

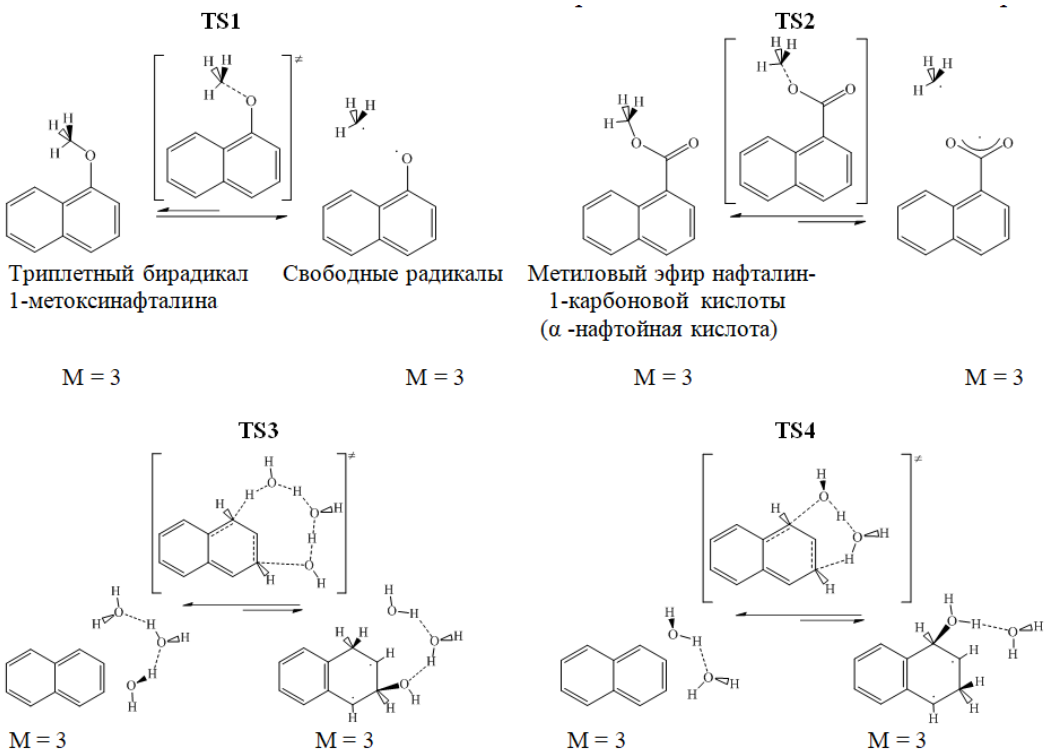


Рисунок 1 – Элементарные акты реакций с участием водных ассоциатов в процессах сверхкритической флюидной экстракции сверхвязкой нефти и смоло-асфальтеновых смесей

Исходя из полученной энергии активации (Таблица1) триплетные бирадикальные формы аренов в состоянии реагировать не только с участием своих функциональных заместителей, но и по орбиталям π-системы, а также происходит гомолитическое расщепление эфирной связи O–Me α-нафтойной кислоты (Таблица1, TS2), но все это возможно только при значительном нагревании, а именно в условиях процесса СКФЭ. В этом случае будет происходить не только образование метильного радикала и нафталин-1-карбоксильного радикала, но и протекать реакция декарбоксилирования (обратимое отщепление двуокиси углерода от нафтила и образование нафтильного радикала).

Таблица 1 – Расчётные энергетические и термодинамические параметры (в ккал/моль, $\Delta S^{\neq}$ в кал/моль·K) реакционных систем при стандартных условиях (P=1 атм, T = 298 K) в приближении метода DFT с функционалом плотности uB3LYP/6-311++G(*df,p*)

Пере-ходное состояние	Мультиплетность (M)	Прямое направление реакции			Обратное направление реакции			Тепловой эффект и энтальпия реакции	
		$E^{\neq}$	$\Delta H^{\neq}$	$\Delta G^{\neq}$	$E^{\neq}$_	$\Delta H^{\neq}$_	$\Delta G^{\neq}$_	Q	ΔH
TS1	3	17.45	17.64	18.41	18.51	17.88	19.59	1.06	-0.24
TS2	3	36.32	35.61	37.28	20.54	19.46	24.51	-15.78	16.15
TS3	3	32.84	26.48	33.16	25.12	17.95	26.54	-7.17	8.53
TS4	3	32.37	27.67	33.96	20.77	15.28	21.98	-11.60	12.39
TS5	3	14.86	12.94	16.71	29.27	25.43	29.84	14.41	-12.49
TS6	1	36.51	32.63	37.11	45.97	42.58	46.13	-9.46	9.95
TS7	1	41.94	39.96	44.08	37.68	34.82	36.79	-4.26	5.14

Ареновая бирадикальная система будет эффективно отщеплять атом водорода практически от любых O–H или C–H связей, включая водные ассоциаты (TS3-TS4), карбоновые кислоты, спирты и т.д. В случае водных ассоциатов продуктом будет являться чрезвычайно активный гидроксил-радикал, который в данных случаях присоединяется по нафталиновой π-связи, окончательно ломая сопряжение и генерируя новые триплетные бирадикальные центры.

В статье [16] нами были исследованы нерадикальные S_N2 механизмы (Таблица1, TS 6,7), которые формально могли бы служить альтернативными реакционными путями разрыва сложных и простых эфирных связей, однако эти реакционные направления в 2 и более раза энергетически менее предпочтительны в сравнении с радикальным направлением. Таким образом, в условиях процессов СКФЭ будут иметь место только радикальные трансформации, тем более, что они имеют радикально-цепную природу и будут эффективно протекать даже при малой концентрации парамагнитных центров.

Заключение

Разработана эффективная технология по выделению углеводородов из водонефтяных шламов, по которому максимальный выход нефтепродуктов из общей массы углеводородов в шламе составил 93%.

Доказано, что даже в отсутствии кислорода в СКФ-условиях природных асфальтенов и сопутствующих смолистых веществах, превалируют радикальные реакции, обусловленные накоплением в асфальтенах бирадикальных триплетных ареновых фрагментов, что приводит к разрыву межасфальтеновых мостиков в смешанных асфальтеновых функционально замещённых нафтено-ареновых коллоидных структурах. При СКФ экстракции асфальтенов пропан-бутановыми смесями в основном происходят разрывы карбоксильных, эфирных и сложноэфирных

структурных единиц, сопровождаемых крайне эффективной СКФЭ разукрупнённых мицелл в объём сверхкритического флюида. DFT методом в приближении функционала плотности B3LYP подтверждено, что ароматические полициклические соединения, такие как нафталин, могут термодинамически устойчиво существовать в бирадикальных триплетных состояниях.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №18-19-00478 и Минобрнауки по госзаданию 13.5112.2017/8.9.

Источники

1 Ковалева Л.А., Миннигалимов Р.З, Зиннатуллин Р.Р. Об эффективности утилизации нефтяных шламов высокочастотным электромагнитным полем// Нефтегазовое дело. – 2008, №1. - С.1-5.

2 Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Ахметзянов Т.Р., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Фарахов М.И., Мухутдинов А.В. Сверхкритическая флюидная пропан-бутановая экстракционная обработка нефтяных шламов// Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2016, Т.11, №2. - С.75-83.

3 Khairutdinov V. F., Akhmetzyanov T. R., Gabitov F. R., Zaripov Z. I., Farakhov M. I., Mukhutdinov A. V., Gumerova F. M., Yarullin R. S. Extraction of oil-products from oil sludge with the use of liquid and supercritical fluid extraction processes with propane-butane extractant// Petroleum Science and Technology. – 2016,№4. – P.372-378.

4 Groenzin H., Mullins O.C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources // Energy & Fuels. – 2000, № 3. - P. 677–684.

5 Pan S., Zuo J.Y., Wang K., Chen Y., Mullins O.C. A multicomponent diffusion model for gas charges into oil reservoirs//Fuel. – 2016, V. 180. - P. 384–395.

6 Коржов Ю.В., Орлов С.А. Агрегирование и коагуляция асфальтенов в пленке нефти: физические характеристики продуктов поверхностных отложений// Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. - 2016, Т. 327, № 12. - С. 62–74.

7 Султанов Ф.М., Хайрудинов И.Р., Теляшев Э.Г., Кузнецов В.Ю., Кузнецов Д.В. Новый процесс деасфальтизации нефтяных остатков с использованием энергосберегающей технологии регенерации растворителя в сверхкритических условиях и инжекторной системы очистки и компремирования растворителя// Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2008, № 6. - С. 25-28.

8 Хайрудинов И.Р., Доломатов М.Ю., Унгер Ф.Г. Донорно-акцепторные комплексы и растворимость асфальтенов// Уфа: БашНИИ НП. - 1985. - 10 с.

9 Доломатов М.Ю., Телин А.Г. Силин М.А. Нефтепромысловая химия. Физико-химические основы направленного набора растворителей асфальто-смолистых отложений// Учебное пособие. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. - 2011. - 69 с.

10 Хайрудинов И.Р., Султанов Ф.М., Сайфуллин Н.Р. Регенерация пропан-бутанового растворителя из деасфальтизатного раствора в сверхкритических условиях// Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 1999,№ 4. - С. 28.

11 Рогочёв М.К., Доломатов М.Ю. Термодинамические адгезионные модели взаимодействия малорастворимых твёрдых веществ с неионногенными растворителями и физико-химические основы направленного подбора растворителей асфальто-смолистых веществ// Башкирский химический журнал. – 2002,Т.9,№1. - С.16-22.

12 Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов// Новосибирск: Наука. - 1995. - 192 с.
13 Иванова Л.В. , Буров Е.А., Кошелев В.Н Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения// Нефтегазовое дело. – 2011,№1. - С.268-284.
14 Bayrakceken F. et al. Triplet–triplet energy transfer from naphthalene to biacetyl in the vapor phase// Spectrochimica Acta Part A. – 2006,№65. - P. 27–31.
15 Bayrakceken F. et al. Optical Energy Transfer Mechanisms: From Naphthalene to Biacetyl in Liquids and from Pyrazine to Biacetyl// International Journal of Photoenergy. – 2012, Article ID 239027. - 4 p.
16 Курдюков А.И., Мингалиев А.Ф., Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М., Габитова А.Р., Урядов В.Г. Триплетные бирадикальные состояния аренов, как основа парамагнитных центров асфальтенов и источник мягкого радикального термолиза в экстракционных скф-процессах переработки сверхвязкой нефти и смоло-асфальтеновых смесей// Бутлеровские сообщения. – 2017, № 10. - С. 1-16.

Сравнение эффективности метил-трет-амилового эфира и этинилциклогексанола на повышение октанового число бензина УЗК

Гилажов Е.Г., Аронова А.А., Изгалиев С.А., Исмагулова А.М.
(НАО «Атырауский университет нефти и газа», г.Атырау, Казахстан)

Введение в бензины оксигенатов повышает их детонационную стойкость, т.к. увеличение концентрации кислорода в топливе способствует более полному сгоранию углеводородов, снижает теплоту сгорания топливовоздушной смеси, происходит более быстрый отвод тепла из камеры сгорания, и в результате снижается максимальная температура горения. В настоящей работе изучено возможностей использования этинилциклогексанола в качестве присадка автомобильных бензинов, как в чистом виде, так и в смеси метил-трет-амиловым эфиром.

Ключевые слова: бензин УЗК, оксигенат, октановое число, этинилциклогексанол, метил-трет-амиловый эфир.

Развитие производства бензинов в первую очередь связано со стремлением улучшить основное эксплуатационное свойство топлива - детонационную стойкость бензина, оцениваемую октановым числом и снизить себестоимость его получения. В основном, товарные бензины получают за счёт компаундирования (смешения) нескольких компонентов, присадок и добавок. Так, например, для улучшения эксплуатационных свойств бензинов, в том числе и повышения их октанового числа, в бензины вводят такие кислородсодержащие компоненты, как метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ), топливный этанол и др. Состав вводимых в бензин добавок определяется применяемых на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) технологий получения бензинов.

Кислородсодержащие присадки представлены сложными и простыми эфирами монокарбоновых кислот, высшими спиртами, окисленными фракциями углеводородов, содержащими смеси кислот, спиртов и эфиров, оксиэтилированными соединениями [1-4].

Добавление оксигенатов повышает детонационную стойкость, особенно легких фракций, полноту сгорания бензина, снижает расход топлива и уменьшает токсичность выхлопных газов. Рекомендуемая концентрация оксигенатов в бензинах составляет 3-15% и выбирается с таким расчетом, чтобы содержание кислорода в топливе не превышало 2,7%. Установлено, что такое количество оксигенатов, несмотря на их более низкую по сравнению с бензином теплотворную способность, не оказывает отрицательного влияния на мощностные характеристики двигателей.

В то же время до сих пор не исследовано антидетонационное свойства третичных ацетиленовых спиртов. Третичные ацетиленовые спирты интересны тем, что они как все известные антидетонаторы в составе молекулы имеют третичные алкильные радикалы, гидроксильный радикал и ацетиленовую непредельную группу. Поэтому исследование и разработка новых кислородсодержащих присадок повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов является инновационным и весьма актуальным.

В лаборатории ЛИП «Нефтехимия» Атырауского университета нефти и газа в течение последних несколько лет проводится исследования изучения свойств некоторых циклических третичных ацетиленовых спиртов, повышающих октановое число бензина. Полученные нами положительные результаты [5] указывают на необходимость продолжения исследований над новыми оксигенатами на основе третичных ацетиленовых спиртов.

Целью настоящей работы являлось изучение возможностей использования этинилциклогесанола в качестве присадка автомобильных бензинов, как в чистом виде, так и в смеси метил-трет-амиловым эфиром.

Методы исследования

Циклический ацетиленовый спирт этинилциклогексанол (ЭЦГ) нами получен конденсацией циклогексанона с ацетиленом в условиях модифицированной реакции Фаворского, под давлением в присутствии порошкообразного едкого калия в среде диэтилового эфира. Константы синтезированного спирта, соответствуют литературным данным [6]. Определение октанового числа бензиновых композиций, содержащих предлагаемые добавки, проводили экспресс методом на измерителе детонационной стойкости бензинов на Октанометре SHATOX SX-100K (Фирма изготовитель НПО «SHATOX», ИХН СО РАН). При этом в качестве эталонов сравнения использованы параметры, которые соответствует ГОСТ Р 51866-2002(ЕН 228-99), ТУ 4215-002-60283547-2006.

Результаты и дискуссия

Влияние этинилциклогексанола на повышение октанового число бензина нами определялось по приросту октанового числа бензина УЗК (установки замедленного коксование) производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод». Эффективность кислородсодержащих присадок (оксигенатов) в качестве высокооктановых компонентов исследовали при введении их в бензин в концентрации от 3-х до 15% (масс.). В таблицах 1-2 представлены результаты добавки этинилциклогексанола (ЭЦГ) и метил-трет-амилового эфира (МТАЭ) на бензина УЗК (установки замедленного коксование) производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

Таблица 1 – Изменение октанового числа бензина УЗК, при добавлении МТАЭ

Бензин	МТАЭ кол-во, %	Октановое число, ИМ, ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ, ГОСТ 511-82		
		Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ	Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ
УЗК, ρ=0,7093 г/см^3	3	69,6	69,9	+0,3	59,8	60,0	+0,2
	5	-//-	70,2	+0,6	-//-	60,4	+0,6
	7	-//-	70,3	+0,7	-//-	60,5	+0,7
	11	-//-	70,9	+1,3	-//-	61,3	+1,5
	15	-//-	71,6	+2,0	-//-	62,0	+2,2

Таблица 2 – Изменение октанового числа бензина УЗК, при добавлении этинилциклогексанола

Бензин	ЭЦГ кол-во, %	Октановое число, ИМ, ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ, ГОСТ 511-82		
		Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ	Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ
УЗК, ρ=0,7093 г/см^3	3	69,6	71,0	+1,4	59,8	61,4	+1,6
	5	-//-	71,4	+1,8	-//-	61,8	+2,0
	7	-//-	72,8	+3,2	-//-	63,4	+3,6
	11	-//-	74,1	+4,5	-//-	65,0	+5,2
	15	-//-	77,1	+7,5	-//-	68,8	+9,0

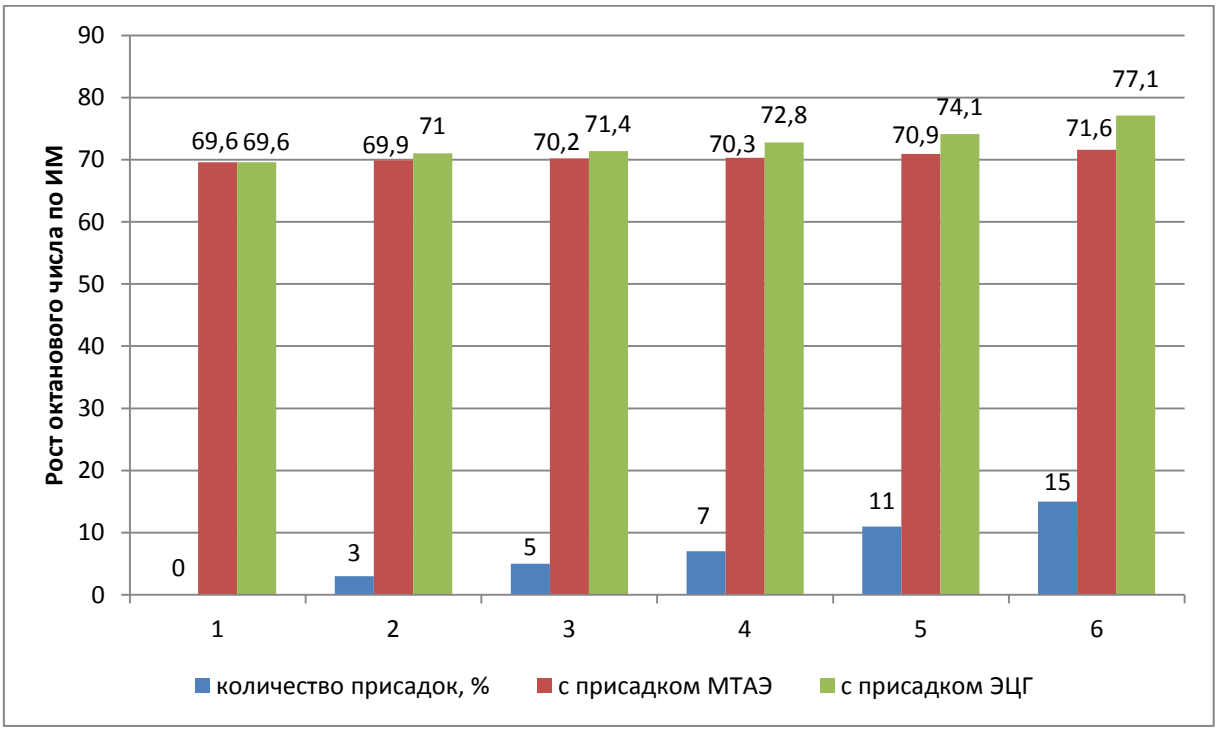


Рисунок 1 – Изменение октанового числа бензина УЗК при добавлении МТАЭ и этинилциклогексанола по ИМ

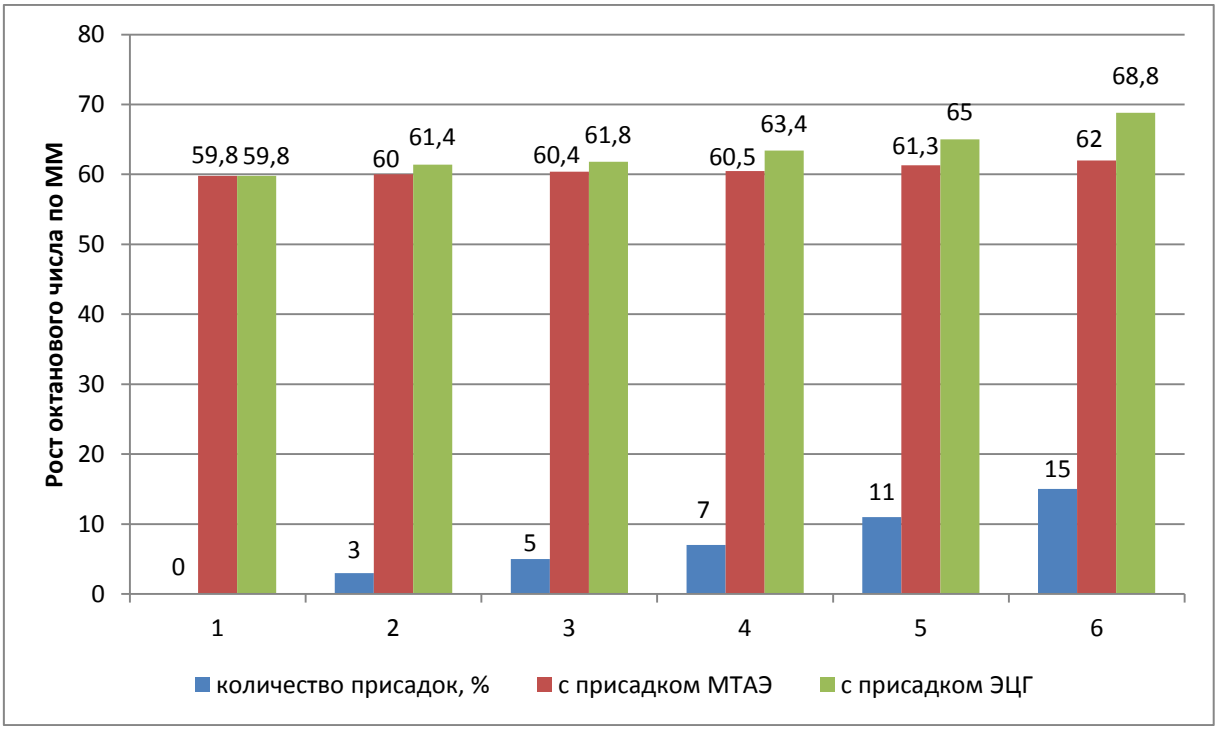


Рисунок 2 – Изменение октанового числа бензина УЗК при добавлении МТАЭ и этинилциклогексанола по ММ

Из рисунков 1 и 2 видно, что этинилциклогексанол повышает октановое число бензина УЗК даже при его содержании в меньшем количестве, чем метил-*трет*-амиловый эфир.

Как показал проведенный литературный поиск больший эффект достигается от действия смеси присадок вследствие проявления синергетического эффекта [2-3,7]. Поэтому на втором этапе исследований была проверена эффективность применения бинарных присадок, состоящих из этинилциклогексанола и метил-трет-амиловый эфира. Октановые числа смешения присадок в бензине УЗК представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Изменение октанового числа бензина УЗК, при добавлении МТАЭ+ЭЦГ (1:1)

Бензин	МТАЭ+ЭЦГ (1:1) кол-во, %	Октановое число, ИМ, ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ, ГОСТ 511-82		
		Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ	Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ
УЗК, ρ=0,7093 г/см^3	3	69,6	72,6	+3,0	59,8	63,2	+3,4
	5	-//-	72,9	+3,3	-//-	63,6	+3,8
	7	-//-	73,4	+3,8	-//-	64,2	+4,4
	11	-//-	74,4	+4,8	-//-	65,3	+5,5
	15	-//-	79,5	+9,9	-//-	70,2	+10,4

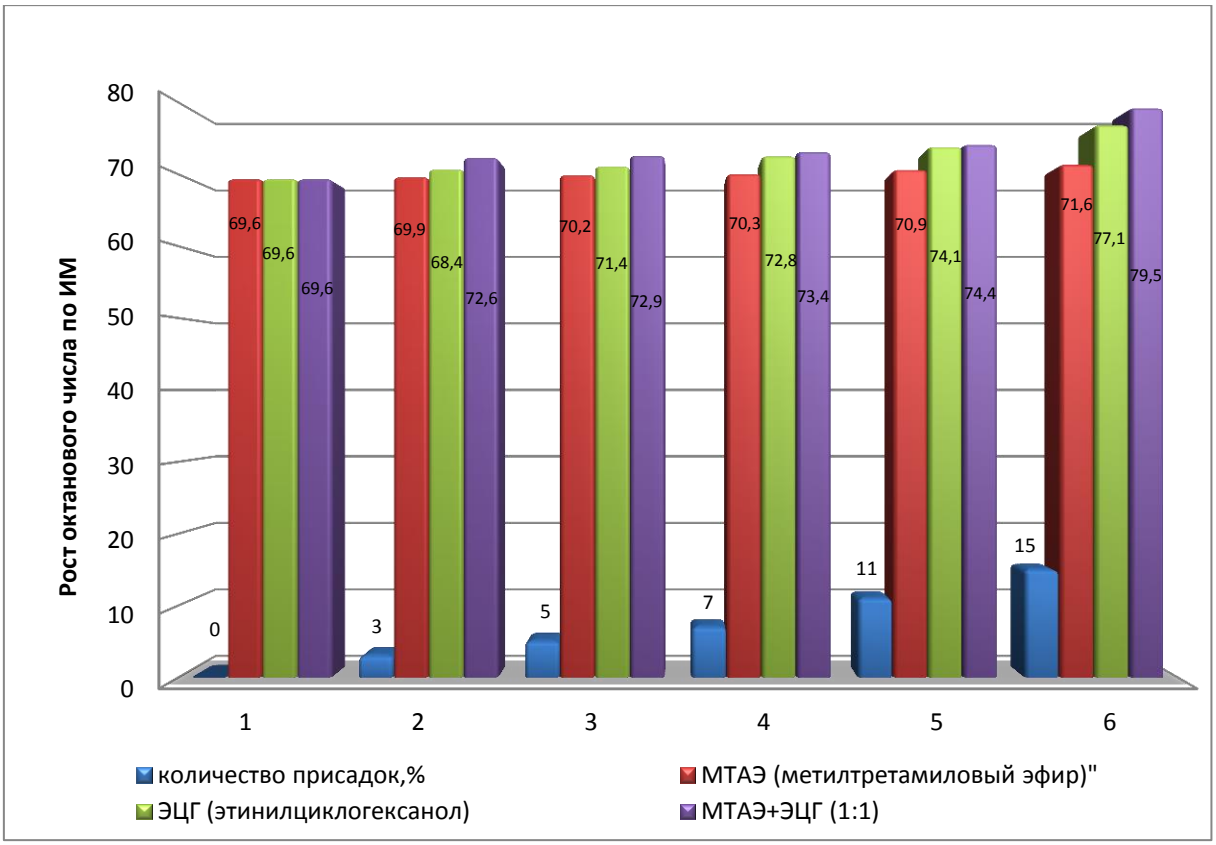


Рисунок 3 – Изменение октанового числа бензина УЗК при добавлении кислородсодержащих присадок по ИМ

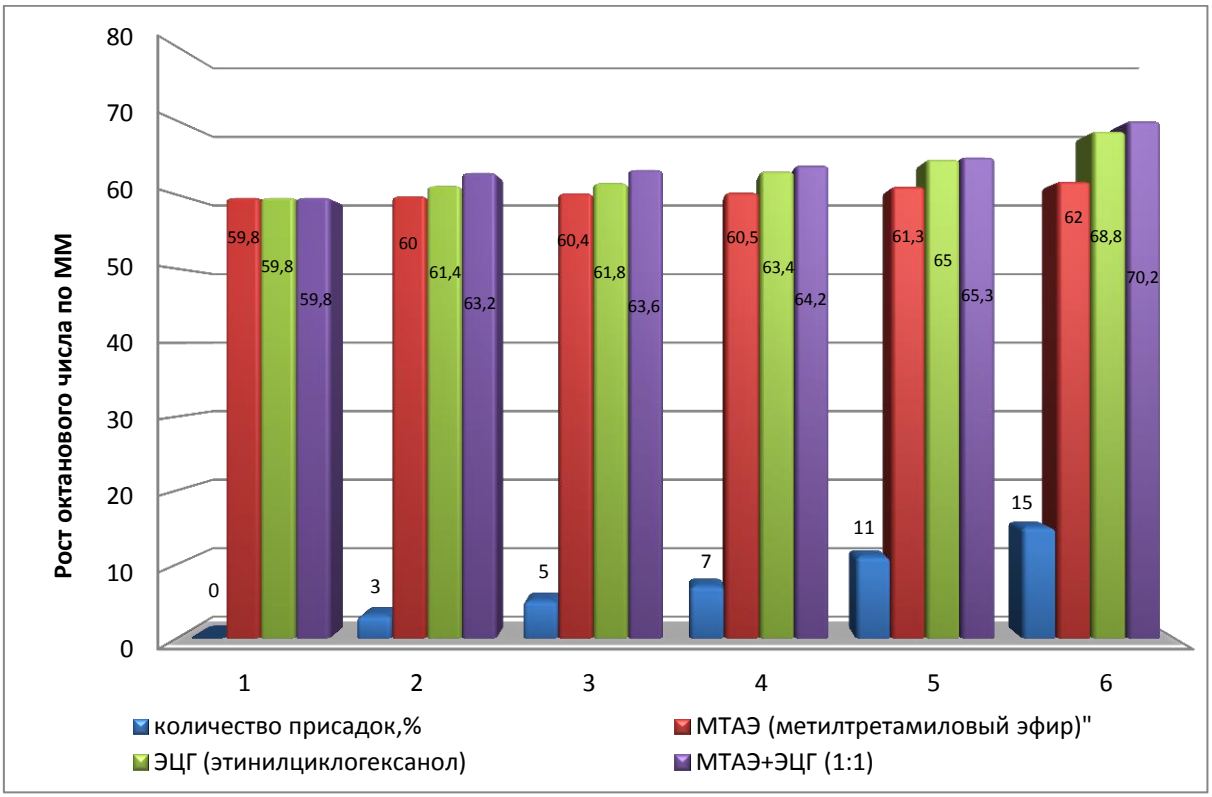


Рисунок 4 – Изменение октанового числа бензина УЗК при добавлении кислородсодержащих присадок по ММ

Из рисунков 3 и 4 видно во всех случаях повышение октанового числа за счет усилении синергетического эффекта при исследовательском и моторном методе.

Таким образом, нами показано, что третичный ацетиленовый спирт – этинилциклогексанол можно использовать как кислородсодержащий добавок автомобильных бензинов. Применение ЭЦГ позволит расширить ресурсы высокооктановых компонентов, снизить токсичность бензинов и отработавших газов. Позволит увеличить выпуск высококачественного товарного бензина для автомобильных двигателей и обеспечить минимизации отрицательного воздействия отработавших газов на окружающую среду.

Источники

1 Магарил Е.Р., Магарил Р.З. Моторные топлива: учебное пособие / Е.Р. Магарил, Р.З. Магарил. - М.: КДУ, 2008. - 160 с
2 Данилов А.М.. Применение присадок в топливах. – М.: Мир, 2005. -288 с.
3 Емельянов В.Е. Все о топливе. Автомобильный бензин: Свойства, ассортимент, применение –М.: ООО «Издательство Астрель»: 2003. -79 с.
4 Оксигенаты в автомобильных бензинах /В.М. Капустин, С.А. Карпов, А.В. Царёв. – М.: КолосС, 2011. – 336с.
5 Патент РК № 28915. Октаноповышающая добавка к бензину. Гилажов Е.Г., Сериков Т.П., Козырев Д.В. и др.// бюллетень № 6, 15.06.2015г.
6 Гилажов Е.Г. Синтез и превращение метакриловых эфиров циклических, гетероциклических ацетиленовых спиртов: Диссертация кандидата химических наук Алматы, 1988. 147 с.
7 Онойченко С.Н. Применение оксигенатов при производстве перспективных автомобильных бензинов. – М.: Издательство «Техника». ООО «ТУМА ГРУПП», 2003. – 64 с.

Консолидация неоднородных земляных масс

ДасибековА., Айменов Ж.Т., Арапов Б.Р., Мырзалиев Д.С., Кабылбеков К.А.
(Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауэзова,
г. Шымкент, Казахстан)

Научная новизна данной работы заключается в следующем:
– получены новые уравнения механики уплотняемых неоднородных грунтов;
– в одномерной и двумерной постановке решены краевые задачи механики неоднородных слабых глинистых грунтов;
– установлено влияние неоднородности грунтов на процесс уплотнения глинистых грунтовых оснований;
– определено влияние ползучести уплотняемой среды на процесс консолидации земляных масс;
– даны расчетные формулы для вычисления порового давления, напряжений в скелете и осадок уплотняемого глинистого грунтового основания для различных случаев его нагружения;
– установлено влияние анизотропности по водопроницаемости грунтов на напряженно-деформированное состояние упругих и упругоползучих глинистых неоднородных грунтов.

Ключевые слова: механика-математика, модель, деформирование, неоднородность, грунт, ползучесть, анизотропность, прочность, градиент, напор.

Целью работы является создание новых и развитие существующих механико-математических моделей процесса деформирования крупных и мелкомасштабных неоднородных грунтовых оснований; решения задач механики упругих и упругоползучих глинистых грунтов с учетом их неоднородности, ползучести, свойств анизотропии по водопроницаемости глинистых грунтов, структурной прочности сжатия и начального градиента напора. На основе этих решений найти расчетные формулы. Для достижения этой цели:

– установить законы изменения во времени и координат деформативных характеристик уплотняемых неоднородных глинистых грунтовых массивов;

– вывести новые разрешающие уравнения механики глинистых упругих и упругоползучих неоднородных грунтов;

– решить полученные уравнения применительно к задач уплотнения;

– разработать расчетные формулы для вычисления давления в поровой жидкости, напряжений в скелете и осадок уплотняемых водонасыщенных грунтовых оснований.

Метод исследований. Если к некоторому параллелепипеду неоднородному ползучему грунту мгновенно приложена нарастающая нагрузка, то деформации, отвечающие времени *t*, будут:

$$\varepsilon_{ij}(x,y,z,t)=\frac{1}{\mathrm{E(x,\,y,z.t)}}\left\{\left(1-\mathrm{K}_{\mathrm{ij}}^{*}\right)\left[(1+\nu)\sigma_{ij}(x,y,z.t)-\nu\theta(\mathrm{x,\,y},z,t)\delta_{ij}\right]\right\} \tag{1}$$

Решив это равенство относительно напряжения, находим:

$$\sigma_{ij}(x,y,z,t)=\frac{E(x,y,z,t)}{1+\nu}\left\{\left(1+\mathrm{R}_{\mathrm{ij}}^{*}\right)\left[\varepsilon_{ij}(x,y,z.t)+\frac{\nu}{1-2\nu}\varepsilon_{kk}(\mathrm{x,\,y},z,t)\delta_{ij}\right]\right\} \tag{2}$$

Здесь x, y, z – произвольная точка деформируемой среды, координаты которой определяются тремя действительными числами трехмерного эвклидова пространства *E*. Принято обычное условие суммирования по повторяющимся индексам; свободные индексы принимают независимо от значения 1.2.3; - символ Кронекера;

$$K_{ij}^{*}\varphi(t)=\int_{\tau_1}^{t}\varphi(\tau)K_{ij}(\mathrm{x},\mathrm{y},z,\tau,t)d\tau;\ R_{ij}^{*}\varphi(t)=\int_{\tau_1}^{t}\varphi(\tau)R_{ij}(\mathrm{x},\mathrm{y},z,\tau,t)d\tau; \tag{3}$$

$$K_{ij}(\mathrm{x},\mathrm{y},z,\tau,t)=E\ (x,y,z,t)\frac{\partial}{\partial\tau}\left[\frac{1}{E(\mathrm{x},\mathrm{y},z,t)}+C(x,y,z,\tau,t)\right];\ \ \mathrm{l=j} \tag{4}$$

$$R_{ij}(\mathrm{x},\mathrm{y},z,\tau,t)=G\ (x,y,z,t)\frac{\partial}{\partial\tau}\left[\frac{1}{G(\mathrm{x},\mathrm{y},z,t)}+\varpi(x,y,z,\tau,t)\right];\ \mathrm{i}\neq\mathrm{j} \tag{5}$$

$$E_{11}(\mathrm{x},\mathrm{y},z,\tau)=E_{22}(x,y,z,\tau)=E_{33}(x,y,z,\tau)=E(,\mathrm{x},\mathrm{y},z.\tau);$$

$$E_{12}(\mathrm{x},\mathrm{y},z,\tau)=E_{23}(x,y,z,\tau)=E_{31}(x,y,z,\tau)=G(,\mathrm{x},\mathrm{y},z.\tau);\ \ G(\mathrm{x},\mathrm{y},z,\tau)=\frac{E(\mathrm{x},\mathrm{y},z,\tau)}{2(1+\nu)} \tag{6}$$

$$C_{11}(\mathrm{x},\mathrm{y},z,\tau)=C_{22}(x,y,z,\tau)=C_{33}(x,y,z,\tau)=C(,\mathrm{x},\mathrm{y},z.\tau); \tag{7}$$

$$C_{12}(\mathrm{x},\mathrm{y},z,\tau)=C_{23}(x,y,z,\tau)=C_{31}(x,y,z,\tau)=\omega(,\mathrm{x},\mathrm{y},z.\tau); \tag{8}$$

$R(\mathrm{x},\mathrm{y},z,\tau,t)$ – резольвента ядра ползучести принимается постоянной, т.е. не от пространственных координат и времени.

Используя равенство (1), выражение для объемной деформации неоднородной ползучей среды можно представить следующим образом:

$$\varepsilon_{кк}(x,y,z,t)=(1-2\nu)\left[\frac{1}{E(x,y,z,t)}-K^{*}\right]\theta(\mathrm{x},\mathrm{y},z,t) \tag{9}$$

где:

$$K^{*}\theta(x,y,z,t)=\int_{\tau_1}^{t}\theta(\mathrm{x},\mathrm{y},z,t)K(x,y,z,\tau,t)d\tau \tag{10}$$

Если иметь в виду общеизвестные зависимости:

$$\varepsilon(x,y,z,t)=\frac{\varepsilon_0-\varepsilon(x,y,z,t)}{1+\varepsilon_0},\upsilon=\frac{\xi}{1+\xi},1-2\upsilon=\frac{1-\xi}{1+\xi}, \tag{11}$$

то объемные деформации ползучей земляной неоднородной среды через коэффициент пористости, после некоторых математических выкладок можно выразить так:

$$\Delta\varepsilon(x,y,z,t)=\frac{\alpha_0(x,y,z,t)-\mathrm{K}^{\times}}{1+(\eta-1)\xi}\theta, \tag{12}$$

где ζ – коэффициент бокового давления; ε – коэффициент пористости для исследуемого момента ε_0– коэффициент мгновенного уплотнения; θ(t) – сумма главных напряжений; *n* – размерность рассматриваемой задачи;

Выражение вида (12) использовано в работах [1-5] для описания свойств ползучести изотропного однородного уплотняемого глинистого грунта, т.е. когда физико-механические свойства исследуемой среды считаются постоянными во всех направлениях.

При упругой уплотняемой среде изменение коэффициента пористости за некоторый момент времени, зависящее от суммы главных напряжений и параметров

физико-механических свойств глинистых грунтов определим из выражений (12) опустив интеграл, входящий в него, т.е.:

$$\Delta\varepsilon(x,y,z,t)=\alpha_0(x,y,z,t)\theta(x,y,z,t)/[1+(n-1)\xi] \tag{13}$$

Эта зависимость была использована в работах[1,3] при решении тех или иных задач механики уплотняемых пористых сред,

Необходимо отметить, что подинтегральная функция K (x,y,z, t) входящая в соотношение (12), согласно Н.Х. Арутюняну [6] запишется в виде:

$$K(x,y,z,\tau,t)=\frac{\partial}{\partial\tau}\left[\frac{1}{E(x,y,z,\tau)}+C(x,y,z,\tau.t)\right] \tag{14}$$

$$C(x,y,z,\tau,t)=\varphi(x,y,z,\tau)\sum a_i(x,y,z,\tau)\left[1-e^{-\gamma_1(\mathrm{x,y},z,\tau)(t-\tau)}\right] \tag{15}$$

Здесь a_i – параметры ползучести, зависящие от неоднородности земляной среды;

$\varphi(\mathrm{x,y},z,\tau)$ – функция старения, зависящая от физико-механических свойств уплотняемого грунта.

Эта функция в отдельных работах принята в виде:

$$\varphi(x,y,z,\tau)=C_0+\sum_{\kappa-1}^{\infty}\frac{A_\kappa}{\tau^\kappa}; \tag{16}$$

$$\varphi(x,y,z,\tau)=C_0+Ae^{-\gamma_0\tau}; \tag{17}$$

$$\varphi(x,y,z,\tau)=C_0/\left[1-\beta_0e^{-\alpha_0\tau}\right] \tag{18}$$

где величины C_0, A, - экспериментальные данные.

Результаты исследовании. Заметим, что выражение (12) можно привести и к другому виду отделив однородную часть деформирования от неоднородной части. Для этого соотношение (12) приводим к виду:

$$\Delta\varepsilon=\frac{1}{[1+(n-1)\xi]}\left\{\begin{bmatrix}a_0(t)-\\K_0^*\end{bmatrix}\theta(x,y,z,\tau)+\right\}\alpha_0(x,y,z,t)+\begin{bmatrix}a_0(x,y,z,t)-\\-a_0(t)-K_1^*\end{bmatrix}\theta(x,y,z,\tau) \tag{19}$$

где:

$$\mathrm{K}_\Lambda^*(x,y,z,\tau,)=K(\mathrm{x,y},z,\tau,t)-K_0(\tau,t);$$

$$\mathrm{K}_\Lambda^*\theta(x,y,z,\tau,)=\int_{\tau_1}^{t}\theta(x,y,z,\tau)K_1(x,y,z,\tau,t)d\tau, \tag{20}$$

где $K_0(\tau,t)=\frac{\partial}{\partial\tau}[a_0(\tau)+C(\tau,t)]$ – ядро ползучести, соответствующее однородной среде;

$$K_1(x,y,z,\tau,t)=\frac{\partial}{\partial\tau}[a_0(x,y,z,\tau)-a_0(\tau)+C(x,y,z,\tau.t)-C_0(\tau,t)]$$

Пусть функции $a(x,y,z,\tau)$и $C(x,y,z,\tau,t)$, характеризующие упругомгновенную деформацию и деформацию ползучести скелета неоднородного грунта можно будет описать следующими математическими соотношениями:

$$a_0(x,y,z,\tau)=a_0(\tau)[1+\alpha_н\eta(x,y,z)];$$

$$C(x,y,z,\tau)=C_0(\tau,t)[1+\beta_н\eta(x,y,z)]. \quad (21)$$

Здесь $\eta(x,y,z)$ – функция, зависящая от пространственных координат и отражающая неоднородность уплотняемого грунта; $\alpha_н$ и $\beta_н$ параметры неоднородности, характеризующие упругомгновенную и ползучую деформацию.

Тогда учитывая выражения (23) и (21) вместе (19) имеем:

$$\Delta\varepsilon(x,y,z,t)=\frac{1}{[1+(n-1)\xi]}\left\{a_0(t)-K_0^*+\alpha_н\eta(x,y,z)\left[a_0(t)-\frac{1}{\chi_н}\Gamma^*\right]\right\}\theta(x,y,z,t), \quad (22)$$

где

$$\Gamma^*\theta(x,y,z,t)=\int_{\tau_1}\theta(x,y,z,\tau)\Gamma(\tau,t)d\tau,\ \chi_н=\alpha_н/\beta_н \quad (23)$$

$$\Gamma(z,t)=K_0(\tau,t)+(\chi_н-1)\frac{\partial a_0}{\partial\tau} \quad (24)$$

Выражение (24) в отличие от (4) при исследовании задач консолидации дает возможность быстро оценить влияние неоднородности на общее состояние уплотнения грунта.

В дальнейшем в качестве расчетной модели выбираем основную модель В. А. Флорина [7]. Согласно этой модели напряженное состояние грунтовой массы в предложении мгновенной ее консолидации математически можно выразить так:

$$\sigma^*+p^*=\sigma+p, \quad (25)$$

где σ^* – тензор напряжений, характеризующий напряженное состояние скелета грунта в предположении мгновенной консолидации. σ - тоже самое для момента времени *t*, p^* *и p.* – соответствующие давления в воде.

Из (25) получаем:

$$\sigma_{ij}=\sigma_{ij}^*-\delta_{ij}(\mathrm{p}-\mathrm{p}^*). \quad (26)$$

На основании выражений (26) сумма главных напряжений в скелете грунта может быть представлена в виде:

$$\theta=\theta^*-n(\mathrm{p}-\mathrm{p}^*) \quad \text{к=1,2,3;} \quad n\text{= 1,2,3.} \quad (27)$$

Или в виде:

$$\theta=\theta^*-n\gamma(\mathrm{H}-\mathrm{H}^*)(28)$$

если учесть $p=\gamma H$.

Заключение

Таким образом, состояние скелета грунта могут быть описано одним из соотношений (25-26) в зависимости от реального условия уплотняемого грунта.

Тода анализируя основные уравнения консолидации земляных масс, представленные соответственно в декартовых и цилиндрических координатах, приходим к выводу, что можно их выразить одной формулой вида:

$$\frac{\partial\varepsilon(x,y,z,t)}{\partial t}+\beta^{1}\left(1+\varepsilon_{cp}\right)\frac{\partial p(x,y,z.t)}{\partial t}=\frac{\left(1+\varepsilon_{cp}\right)}{\gamma_{в}}x$$
$$\left\{x^{-\alpha}\frac{\partial}{\partial x}\left(x^{\alpha}\frac{\partial p}{\partial x}\right)+\beta\frac{\partial^{2}p}{\partial y^{2}}+\gamma\frac{\partial^{2}p}{\partial z}\right\}. \qquad (29)$$

Здесь δ=1, γ=1, α=0 соответствует трехмерным задачам, δ=1, γ=0, α=0 – двумерным; δ=0, γ=0, α=0 - одномерным; δ=1, γ=0, α=1 - осесимметричным, где α=r. y=z

Если пренебречь изменениям пористости среды и порового давления во времени t то из равенства (29) получим уравнения, описывающие распределения порового давления в начальный момент времени, т.е. имеем дело со стационарными задачами теории фильтрации. Эти уравнения запишутся следующим образом:

$$\left\{x^{-\alpha}\frac{\partial}{\partial x}\left(x^{\alpha}\frac{\partial p}{\partial x}\right)+\beta\frac{\partial^{2}p}{\partial y^{2}}+\gamma\frac{\partial^{2}p}{\partial z}\right\}=0 \qquad (30)$$

Здесь величины α, δ, γ принимают значения 0 или 1. Соответственно комбинируя их, получим уравнение, отражающее изменение порового давления по пространственным координатами в начальный период приложения внешней нагрузки для трехмерной, двухмерной, одномерной и осесимметричной задач уплотнения.

Далее решив уравнения (29) при (22) и решены краевые задачи механики неодродных слабых глинистых грунтов;

– установлено влияние неоднородности грунтов на процесс уплотнения глинистых грунтовых оснований;

– определено влияние ползучести уплотняемой среды на процесс консолидации земляных масс;

– даны расчетные формулы для вычисления порового давления, напряжений в скелете и осадок уплотняемого глинистого грунтового основания для различных случаев его нагружения;

– установлено влияние анизотропности по водопроницаемости грунтов на напряженно-деформированное состояние упругих и упругоползучих глинистых неоднородных грунтов.

Источники

1 Дасибеков А. Современные проблемы контактных задач механики и консолидации грунтовых основании. // Сб. трудов Международной научно-практической конференции «Приоритетные направления развития науки и образования: Будущее и Стратегия», Шымкент, 2012г.-С. 14-17.

2 Дасибеков А., Мирзокабилов С.М., Сейтказенова К.К., Абдрахманова К.Ш., Казтуганова Г.А. Контактная задача взаимодействия упругоползучей балки с упругоползучим неоднородным грунтовым основанием. Ж.Наука и образование Южного Казахстана, Шымкент, № 1,2012г.

3 Дасибеков А., Юнусов А.А. Сайдуллаева Н.С., Юнусова А.А.Консолидация неоднородных упругих и упругоползучих грунтов. ArchivesofApplied, импакт – фактор 0,08 Ж. Современные проблемы образования и науки, Москва, № 5, 2012г.

4 Дасибеков А., Мирзокабилов С.М., Абжапбаров А.А., Абдрахманова К.Ш., Казтуганова Г.А. О старении упругоползучего грунта. Ж. Наука и образование Южного Казахстана, Шымкент, № 1, 2012г.- С.14-17.
5 Дасибеков А., Мирзокабилов С.М., Сейтказенова К.К., Абдраманова К.Ш., Казтуганова Г.А.Ханходжаева Г.Ш. Решения задач консолидации с учетом структурной прочности и неоднородности грунтов. // Сб. трудов Международной научно-практической конференции «Приоритетные направления развития науки и образования: Будущее и Стратегия», Шымкент, 2012г.-С. 17-20.
6 Арутюнян Н.Х. Некоторые вопросы теории ползучести. М.: Гостехиздат, 1952.–323 с.
7 Флорин В.А. Основное уравнение консолидации земляной среды //ДАН СССР.–1948.–Т.59.–С.21-24.

Проблемы проектирования и строительства высотных зданий

ДасибековА., АйменовЖ.Т., Арапов Б.Р., Мырзалиев Д.С., Кабылбеков К.А.
(Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауэзова, г. Шымкент, Казахстан)

Разработаны математические модели механики упругих и упругоползучих неоднородных грунтов; решены одномерная, двух и трехмерная задачи консолидации упругих и упругоползучих грунтовых оснований. При этом: а) установлено и дано развитие расчетных схем для одномерных, двух и трехмерных объектов; б) получены основные разрешающие уравнения механики уплотняемых неонородных упругих и упругоползучих грунтов; в) найдены конструктивные решения краевых задач механики неоднородных слабых грунтов; г) определено влияние неоднородности грунтов на процесс уплотнения глинистых двухфазных грунтовых оснований. д) установлен, что одновременный учет свойства ползучести и неоднородности грунта приводит к новому качественному результату, который лучше описывает осадку уплотняемого слоя во времени; е) даны новые расчетные формулы для вычисления порового давления, напряжений в скелете и осадок уплотняемого водонасыщенного глинистого грунтового основания для различных случаев его нагружения; ж) определено влияние ползучести уплотняемой среды на процесс консолидации земляных масс.

Ключевые слова: механика-математика, модель, деформирование, неоднородность, грунт, ползучесть, анизотропность, прочность, градиент, напор.

Современные проблемы контактных задач механики и консолидации грунтовых оснований [1].

Разработанные математические модели механики упругих и упругоползучих неоднородных грунтов, а также механико-математические модели для расчета фундаментов с учетом упругих и упругоползучих свойств неоднородных грунтов дают возможности учитывать более реальные напряженно-деформированные состояния как грунтов, так и свайных фундаментов. Это обеспечить прочность оснований и долговечность сооружений и свайных фундаментов.

Данную задачу можно сформулировать следующим образом. Найти непрерывные функции $P_i(x,y,t)$, удовлетворяющие в области $G=\left(|x|=\ell,\ \ 0<y<h,\ \ t>\tau_1\right)$ системе дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial^2 P_0}{\partial t^2}+L(t)\frac{\partial P_0}{\partial t}=N(t)\left(\gamma_1+\frac{\partial}{\partial t}\right)\left(\kappa_1\frac{\partial^2 P_0}{\partial x^2}+\kappa_2\frac{\partial^2 P_0}{\partial y^2}\right) \tag{1}$$

$$\frac{\partial^2 P_n}{\partial t^2}+L(t)\frac{\partial P_n}{\partial t}=N(t)\left(\gamma_1+\frac{\partial}{\partial t}\right)\left(\kappa_1\frac{\partial^2 P_0}{\partial x^2}+\kappa_2\frac{\partial^2 P_0}{\partial y^2}\right)-F_{n-1}(x,y,t), \tag{2}$$

где:

$$F_{n-1}(x,y,t)=\alpha_H\eta_0(x,y)\left[A(t)\frac{\partial^2 P_{n-1}}{\partial t^2}+B(t)\frac{\partial P_{n-1}}{\partial t}\right]. \tag{3}$$

начальным условиям:

$$\left.\frac{\partial P_0}{\partial t}\right|_{t=\tau_1}+R(\tau_1)P_0(x,y,\tau_1)=N(\tau_1)\left(\kappa_1\frac{\partial^2 P_0}{\partial x^2}+\kappa_2\frac{\partial^2 P_0}{\partial y^2}\right)+R(\tau_1)\cdot\left(\theta^*+2P^*\right); \tag{4}$$

$$P_0(x,y,\tau_1)=\frac{1}{\omega_{cp}}\left(\frac{\theta^*}{2}+P^*\right); \tag{5}$$

$$\left.\frac{\partial P_n}{\partial t}\right|_{t=\tau_1}+R(\tau_1)P_n(x,y,\tau_1)=N(\tau_1)\left(\kappa_1\frac{\partial^2 P_0}{\partial x^2}+\kappa_2\frac{\partial^2 P_0}{\partial y^2}\right)-\Phi_{n-1}(x,y,\tau_1); \tag{6}$$
$$P_n(\tau_1)=0$$

Функция $\Phi_{n-1}(x,y,\tau_1)$, входящая в (7) имеет вид: (7)

$$\Phi_{n-1}(x,y,\tau_1)=a\eta_0(x,y)\cdot\left[A(\tau_1)\left.\frac{\partial P_{n-1}}{\partial t}\right|_{t=\tau_1}+\gamma^{-1}R(\tau_1)P_{n-1}-R(\tau_1)\frac{\theta^*+2P^*}{2}\right] \tag{8}$$

и граничным условиям:

$$\alpha^{(2)}\frac{\partial P_j}{\partial x_i}+\beta^{(2)}P_j=0,\quad i=1,2\begin{cases}\alpha^{(2)}=0 & при \quad y=h,\\ \beta^{(2)}=0 & при \quad |x|=\pm\ell\\ & или \quad y=0\end{cases} \tag{9}$$

В начале определим решения уравнения (1) удовлетворяющие начальному (4) и граничным (9) условиям исследуемой задачи:

Оно в области $G=\left(\left|x\right|<l,0<y\angle h,t>\tau_1\right)$ имеет вид:

$$p_0(x,y,t)=\tfrac{q}{\omega}\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=0}^{\varpi}\sum_{k=0}^{\infty}C_{ijk}e^{-r_{ijk}(t-\tau_1)}\times\cos\frac{j\pi}{l}x\cos\frac{(2k+1)\pi}{2h}y, \tag{10}$$

где:

$$C_{ijk}=(-1)^i G_{jk}\left[R(1-\omega)+C_{34}I^2{}_{jk}-r_{3-l,}jk\right] \tag{11}$$

Причем величина G_{jk}, входящая в соотношение (11), применительно к рассматриваемой задачи находится из:

$$G_{jk}=\frac{2}{h^2}\frac{(-1)^k(2k+1)\pi}{\alpha_{jk}^2\left(r_{2jk}-r_{1jk}\right)}\frac{\sin\frac{j\pi a}{l}}{j\pi}$$

Для определения непрерывной функции $p_1(x,y,t)$ полученное соотношение (10) подставим в следующее системы (2) (4). Тогда функции $p_1(x,y,t)$ этого уравнения можно представить следующим образом:

$$p_1(x\ ,y\ ,t)=\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}V_{ik}^{(1)}(t)\cos\tfrac{j\pi}{l}x_1\cos\tfrac{(2k+1)\pi}{2h}x_2, \tag{12}$$

где:

$$V_{jk}^{(1)}(t)=\frac{1}{r_{1jk}-r_{2jk}}\sum_{2-1}^{2}\{I_{jk}^{(1)}(r_1)(-1)^{3-i}e^{-r3\_i,jk^{(tm<\tau_1)}}+\int^{t}_{\tau_1}\Phi_{jk}^{(1)}(\tau)e^{-r_{3-i,jk}(t-\tau)d\tau}\} \quad (13)$$

Здесь величины $I_{jk}^{(1)}$ и $\Phi_{jk}^{(1)}$ соответственно имеют вид:

$$I_{jk}^{(1)}(\tau_1)=-\frac{4i}{lh}\int_0^e\int_0^h\eta_0(x,y)\{A^{(2)}p_0(\tau_1)+...^{-1}_{в}R^{(2)}(r_1)p_0(r_1)-$$

$$-R^{(2)}(\tau_1)....^{-1}_{в}[G_{kk}^{*}(\tau_1)+2p^{*}(\tau_1)]\}\cos\frac{j\pi}{l}x\cos\frac{(2k+1)\pi}{2h}ydx\ dy\ ;$$

$$\Phi_{jk}^{(1)}(\tau_1)=-\frac{4i}{lh}\int_0^l\int_0^h\eta_0(x,y)\left[A^{(2)..}p_0(x,y,\tau_1)+\mathrm{B}^{(2)}p_0(x,y,\tau_1)\right]\cos\frac{j\pi}{l}x\ \cos\frac{(2k+1)\pi}{2h}ydxdy$$

Причем коэффициенты $A^{(2)}$ $B^{(2)}$, $R^{(2)}$, входящие в эти соотношения вычисляются по следующим формулам:

$$A^{(2)}=2a^{(2)}a_0,\ B^{(2)}=2a^{(2)}j_1(a_1+a_0),$$
$$C_{2v}=kj_B^{-1}a^{(2)}(1+\varepsilon_{cp})(1+\varsigma),a^{(2)}=[\ 2a_0+\beta^1(1+\varepsilon_{cp})(1+ \quad (14)$$

Выражения (14) включает в себе основные характеристики уплотняемого массива и оно полностью отражает физико- механическое свойства грунта.

Аналогично можно определить все искомые неизвестные $p_2(x,y,t)$, $p_3(x,y,t).p_{n-1}(x,y,t)/$ При этом для m – го приближения решение (2), удовлетворяющие начальным (4) и граничным (5) условиям, примет вид:

$$p_m(x\ y,t)=\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}V_{jk}^{(m)}(t)\cos\frac{j\pi}{l}x\ \cos\frac{(2k+1)\pi}{2h}y, \quad (15)$$

где:

$$(V_{Jk}^{m})(t)=\frac{1}{r_{1jk-rjk}}\sum_{i=1}^{2}\{L_{jk}^{(m)}(\tau_1)e^{-r_{3-i,jk}}+\int_{\tau_1}^{t}\Phi_{jk}^{(m)}(\tau)e^{r_{3-1,jk}(t-1)}d\tau \quad (16)$$

Здесь $L_{(jk)}^{m}(\tau_1)$ и $\Phi_{ол}^{(ь)}(\tau)$ соответственно находятся из следующих зависимостей

$$L_{jk}^{(m)}(\tau_1)=-\frac{4i}{lh}\int_0^l\int_0^h\ \eta_0(x,y)\left[A^{(2)}\frac{\partial p_{m-1}}{\partial t}\backslash_{t+\tau_1^{+}}\ j_{\mathrm{B}}^{-1(\ )}p^{(2)}p_{m-1}(\tau_1)-R^{*}j_{\mathrm{B}}^{-1}(G_{kk}^{*}+2p^{*}\right]x$$
$$x\cos\frac{j\pi}{l}x\ \cos\frac{(2k+1)\pi}{2h}xdy;\Phi_{jK}^{(m)}(\tau)=-\frac{4i}{lh}\int_0^l\int_0^h\eta_0(x,y)\left[A^{(2)}\frac{\partial^2 pm-1}{\partial\tau^2}+\mathrm{B}^{(2)}\frac{\partial p_{m-1}}{\partial\tau}\right]\cos\frac{(2k+1)\Pi}{2h}y \quad (17)$$

Таким образом при помощи выражений (3) – (17) определяется решение уравнения (1)(3).

Далее имея в виду соответствующие выражения для $p_0(x,y,t)$, $p_1(x,y,t)$....., $p_{1,}(x,y,t)$, вычислим давление в поровой жидкости неоднородной упругоползучейсреды. При этом для $p(x,y,t)$ имеем:

$$p(x,y,t)=p_0(x,y,t)+\alpha p_1(x,y,t)+\alpha^2p_2(x,x,t)+.....+\alpha^m p_m(x,y\ t) \quad (18)$$

Здесь функции
$p_0(x,y,t), p_1(x,y\ t).....,p_{1,}(x,y,t),$ соответственно находятся из (3), (5) (10).

После нахождения порового давления легко вычиислить сумму главных напряжений и осадок слоя.Решение системы уравнений для трехмерного уплотнения. Требуется определить непрерывные функции $p_j(x,y,z.t)$, удовлетворяющие в области $G=(|x|<l_{1,}|y<l_{2,}|0<z<h,\ t>\tau_1)$ при n=3 системе дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial^2 p_0(x,y,z,t)}{\partial t^2}+\mathrm{B}^{(3)}p_0(x,y,z.t)=c_{3v}(\gamma_1+\frac{\partial}{\partial t})\nabla^2 p_0; \tag{19}$$

$$\frac{\partial^2 p_1(x,y,z,t)}{\partial t^2}+\mathrm{B}^{(3)}p_1(x,y,z.t)=c_{3v}(\gamma_1+\frac{\partial}{\partial t})\nabla^2 p_1-f_0^{(2)}(x,y,z,t); \tag{20}$$

$$\frac{\partial^2 p_m(x,y,z,t)}{\partial t^2}+\mathrm{B}^{(3)}p_m(x,y,z,.t)=c_{3v}(\gamma_1+\frac{\partial}{\partial t})\nabla^2 p_m-f_{m-1}^{(2)}(x,y,z,t); \tag{21}$$

с заданными m=1,2,3,…начальными условиями:

$$\frac{\partial p_0}{\partial t}\Big|_{t=\tau_1}+R^{(3)}(\tau_1)p_0(x,y,z,t_1)=c_{3v}\nabla^2 p_0(x,y,z,\tau_1)+R^{(3)}(\tau_1)(\theta^*+2p^*); \tag{22}$$

$$\frac{\partial p_1}{\partial t}\Big|t=\tau_1+R^{(3)}(\tau_1)p_1(x,y,z,\tau_1)=c_{3v}\nabla^2 p_1(x,y,z,\tau_1)-\Phi_0^{(3)}(x,y,z,t); \tag{23}$$

$$\frac{\partial p_m}{\partial t}\Big|t=\tau_1+R^{(3)}(\tau_1)p_m(x,y,z,\tau_1)=c_{3v}\nabla^2 p_m(x,y,z,\tau_1)-\Phi_{m-1}^{(3)}(x,y,z); \tag{24}$$

$$p_0(x,y,z,\tau_1)=\frac{1}{\omega}\left(\frac{\theta^*}{3}+p^*\right); \tag{25}$$

где:

$$F^{(3)}{}_{m-1}(x,y,z,t)=I\eta_0(x,y,z)[A\frac{{}^{(3)}\partial^2 p_{v-1}}{\partial t^2}+\mathrm{B}^{(3)}\frac{\partial p_{m-1}}{\partial t}];$$

$$\Phi_{m-1}^{(3)}(x,y,z,\tau_1)=i\eta_0\ (x,y,z)[A^{(2)}\frac{\partial p}{\partial t}m-1\Big|_{t=\tau_1}+\gamma_b^{-1}R^{(2)}p_{m-1}-R^{(2)}{}_{...}{}^{-b}(\theta^*+2p^{*)}\}$$

(26)

и граничным

$$i^{(3)}\frac{\partial p_j}{\partial x_j}+i\beta\quad {}^{(3)}p_i=0$$

$$i=1.2.3 \tag{27}$$

$$i^{(3)}=0 \quad \text{при} \quad z=h$$

$$\beta^{(3)}=0 \quad \text{при} \quad |x<l_1| \text{ или } |y|<l_2\}$$

$$z=0$$

условиями.

В начале рассмотрим уравнение (19), решение которого удовлетворяет начальным (22), (25) и граничным (27) условиям.

Для случаев $a_o(t)=a_o=const$,.(t)=*const*это решение получим в следующем виде:

$$p_0\left(x,y,z,t\right)=\sum_{i=1}^{2}\sum_{m=0}^{\infty}\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}v_{imnk}^{(0)}\,(t.\tau_1)\cos\frac{m\pi}{l_1}x\ \cos\frac{n\pi}{l_2}y\cos\frac{(2k+1)\pi}{2h}z \tag{28}$$

Здесь функция $v^{(0)}{}_{imnk}$которая зависит от t,τ_1, т.е. от времени и момента приложения нагрузки находится из:

$$V_{mnk}^{(0)}(t,\tau_1)=\frac{q}{\omega}a_{imnk}^{(a)}e^{-r_{3-i,mnk(t-\tau_1)}}\,[R^{(3)}(1-\omega)+$$
$$+c_{3v}\lambda^2{}_{mnk}-r_{3-i,mnk}]$$

Причем величины $a^{(0)}{}_{imnk}$ и $\lambda^2{}_{imnk}$ входящие в (29) применительно к исследуемой задачи могут быть представлены так:

$$a_{mnk}^{(0)}=\frac{4}{h^2}\cdot\frac{(-1)^k(2k+1)\pi}{\lambda^2{}_{mnk}(r_{2mnk}-r_{1mnk})}\cdot\frac{\sin\frac{m\pi a}{l1}}{m\pi}\cdot\frac{\sin\frac{n\pi в}{l_2}}{n\pi},\lambda_{mnk}^2=[\ \frac{m^2}{l_1^2}+\frac{n^2}{l^2{}_2}+\frac{(2k+1)^2}{4h^2}\ ]\pi^2 \tag{29}$$

Откуда для случаев m=0; n=0; m=0; и n=0 о соответственно имеем:

$$2V_{0nk}^{(0)}=\lim_{m\to 0}V_{mnk}^{[0]}\qquad 1\,2V_{mok}^{(0)}=\lim_{n\to 0}V_{mnk}^{(0)};\ 4V_{ook}^{(0)}=\lim_{\substack{m\to 0\\ n\to 0}}V_{mnk}^{(0)};$$

$$r_{1mnk}^{(0)},{}^{r}2mnk=0{,}5[B^{(3)}+c_{3v}\lambda^{2}{}_{mnk}\mp\sqrt{\left(B^{(3)}+c_{3v}\lambda_{mnk}^2\right)^2-4c_{3v}\lambda^{2}{}_{mnk^1}} \tag{30}$$

Здесь коэффициент $B^{(3)}$, C_{3v}, $R^{(3)}$, $A^{(3)}$, входящие в состав выражений (19) – (30) вычисляются по следующим формулам:

$$B^{(3)}=3a^{(3)}...{}_1(a_0+a_1);c_{3v}=k...{}_B^{-1}(1+E_{\varepsilon p})(1+2....)a^{(3)}$$
$$R^{(3)}=3a_1...{}_1a^{(3)};A^{(3)}=3a^{(3)}a_0;a^{(3)}=[3a_0+\beta^1(1+\varepsilon_{cp})(1+\varsigma)]^{-1}$$

Эти соотношения включает в себе основные характеристики уплотняемого грунтового массива и полностью физико-механические свойства среды.

Аналогичным образом можно определить и все остальные искомые неизвестные *p(x,y,z,t), p_2(x,y,z,t)……. p_{m-1}(x,y,z,t),* При этом для j-го приближения решение уравнения (20), удовлетворяющее начальным (23) и граничным (27) условиям получим в виде:

$$p_j\left(x,y,z,t\right)=\sum_{i=1}^{2}\sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}V_{mnk}^{(j)}\left(t,\tau_1\right)\cos\frac{m\pi}{l_1}x\cos\frac{n\pi}{l_2}y\cos\frac{(2k+1)\pi}{2h_3}z \tag{31}$$

Здесь функция $v^{(m)}{}_{imnk}$ зависящая от t и τ_1, т.е. от независимой переменной t и момента приложения нагрузки τ_1 находится из:

$$V_{mnk}^{(j)}(t,\tau_1)=\frac{1}{r_{1ijk}-r_{2ijk}}\sum_{i=1}^{2}\{I_{mnk}^{(j)}(-1)^{3-i}e^{-r3-i,mnk(t-\tau_1)}++\int_{\tau_1}^{t}\Phi_{mnk}^{(j)}\left(\tau\right)e^{-r_{3-i},mnk(t-\tau_1)} \tag{32}$$

Причем величины $I^{(j)}{}_{mnk}$ и $\Phi^{(jdr1)}{}_{imnk}$, входящие в соотношение (32) примут вид:

$$I_{mnk}{}^{(j)}(r_1) = -\frac{8i}{l_1 l_2 h}\int_0^{l_1}\int_0^{l_2}\int_0^{h}\eta_0(x,y,z)\left[A^{(3)}\frac{\partial p_{j-1}}{\partial t}\,|_{t=\tau_1} + \ldots R^{(3)} p_{j=1} - \right] -$$

$$-R^{(3)}..{}_{\mathrm{B}}(G_{kk}^{*} + 3p^{*})]\cos\frac{m\pi}{l_1}x\cos\frac{n\pi}{l_2}y\cos\frac{(2k+1)\pi}{2h}zdxdyz$$

$$\Phi_{mnk}^{(j)} = -\frac{8i}{l_1 l_2 h}\int_0^{l_1}\int_0^{l_2}\int_0^{h}\eta_0(x,y,z)[A^{(3)}\frac{v^2 p_{J-1}}{\partial + 2}\Big|_{t=\tau_1} + B^{(3)}\frac{\partial p}{\partial t}\Big|t = \tau_1]\times$$

$$\times\cos\frac{m\pi}{l_1}x\cos\frac{n\pi}{l_2}y\cos\frac{(2k+1)\pi}{2h}zdx\ dy\ dz \qquad (33)$$

После того как определено поровое давление уже можно легко вычислить сумму главных напряжений и осадку слоя грунта.

Аналогичным образом можно находить и решения для других случаев нагружения верхней поверхности уплотняемого массива.

Заключения. Метод возмущений является одним из эффективных методов для решения задач консолидации неоднородных упругополузчих грунтов. При этом он дает возможность отдельные нелинейные уравнения перевести в систему линейных.

Явления уплотнения водонасыщенных глинистых грунтов связаны с уменьшением объема пор. Следовательно, это явление сопровождается с удалением из пор грунта некоторого количества жидкости, находившейся в нем. Эти случаи оказывают существенное неблагоприятное влияние на устойчивость оснований сооружений и земляных откосов.

Давление в поровой жидкости для плоской задачи меньше, чем для одномерной. В то же время характер изменения кривых как для порового давления, так и для осадка и напряжений в скелете грунта остаются такими же как для одномерного уплотнения. В настоящее время расчет осадки промышленных и гражданских сооружений, возведенных на водонасыщенных глинистых грунтах, особенно актуален, так как для таких видов грунтов осадка обусловлена только процессами ползучести.

Источики

1 Дасибеков А. Современные проблемы контактных задач механики и консолидации грунтовых основании. // Сб. трудов Международной научно-практической конференции «Приоритетные направления развития науки и образования: Будущее и Стратегия», Шымкент, 2012г. - С. 14-17.

Технологии газификации обращённого процесса с тремя зонами горения

Ермагамбет Б.Т., Загрутдинов Р.Ш., Касенова Ж.М., Нургалиев Н.У., Сайранбек А.
(ТОО «Институт химии угля и технологии», г. Астана, Казахстан)

С целью улучшения процесса газификации, получения бессмольного синтез газа, была разработана конструкция опытного газогенератора по технологии газификации обращённого процесса с тремя зонами горения твёрдого топлива и диаметром реактора 400 мм. Газогенератор мощностью по топливу 25-35 кг/ч представляет собой аппарат плотного слоя, обращённого процесса, работающий при атмосферном давлении с паровоздушным дутьём. Предлагаемый опытный газогенератор с использованием технологии газификации с тремя зонами горения позволяет получить газ заданного состава в зависимости от распределения окислителя (воздуха) по всем трём зонам горения

Ключевые слова: уголь, газификация, процесс, синтез газ, технология, газогенератор.

Внедрение газификационных технологий, основанных на использование небольших и простых в эксплуатации газогенераторов и работающих на местных видах топлива, включая низкосортных углеродосодержащих твёрдых отходов жизнедеятельности человека, становится в настоящее время всё более актуальным. При этом направления использования этих технологий могут быть различными, в том числе, комбинированное производство синтетического жидкого топлива (СЖТ), метанола или другого химического продукта с одновременной выработкой электрической и тепловой энергии из местных видов твёрдого топлива, что является одной из ключевых задач мировой энергетики в силу широкого и стремительного их распространения и экологических проблем при его традиционном использовании.

С целью улучшения процесса газификации, получения бессмольного синтез газа, была разработана конструкция опытного газогенератора по технологии газификации обращённого процесса с тремя зонами горения твёрдого топлива и диаметром реактора 400 мм.

Опытный газификатор типа ГОП-ОК-Л является аппаратом плотного слоя и предназначен для опытной газификации мелкокускового или брикетированного твёрдого топлива. В качестве топлива может исследоваться широкий спектр твёрдых топлив – ископаемые угли всех марок и отходы их добычи и обогащения, сланцы, торф, биомасса твёрдые бытовые и другие углеродосодержащие органические отходы.

Для обеспечения надёжной газификации некоторые виды топлив могут потребовать предварительной подготовки – измельчения, сушки, брикетирования или пеллетирования.

Газогенератор мощностью по топливу 25-35 кг/ч представляет собой аппарат плотного слоя, обращённого процесса, работающий при атмосферном давлении с паровоздушным дутьём. Предлагаемый опытный газогенератор с использованием технологии газификации с тремя зонами горения позволяет получить газ заданного состава в зависимости от распределения окислителя (воздуха) по всем трём зонам горения – от минимальных концентраций CO равных 15-18 % (при содержании водорода H_2=11-13 %) до максимальных CO=34-37 % (при минимальном содержании водорода H_2≈2,5 %) [1,2]. Эти возможности газогенератора особенно важны при производстве СЖТ, метанола и др. химических продуктов, при которых требуется определённое соотношение CO/H_2 для реакций синтеза. Целью технологии с аппаратом обращённого процесса с тремя зонами горения является исследование различных типов твёрдого топлива, начиная от углей различных марок и их отходов до биомассы, твёрдых бытовых и других органических отходов. Конечной целью исследований

является разработка мощных газогенераторов и получение газа без смол, сажи и углеводородов, за счёт реализации в них декомпозиции процесса газификации и работы при повышенных давлениях.

Особенности топлива по влажности

Одним из основных показателей качества угля считается общая влага (W_t) в расчете на рабочее состояние топлива (W_t^r). Как известно твёрдое топливо состоит из горючей массы и балласта. Влага в топливе, также как и зола является балластом и влияет на его физические, химические свойства и на реактивность. Влага, присутствующая в угле, может быть свободной и связанной (гигроскопической). В процессах газификации повышенное количество влаги, содержащейся в углях, значительно снижает экономичность процесса. Особенно это сильно сказывается в газогенераторах прямого процесса при газификации высоковлажных бурых углей.

При трёхзонной газификации и обращённом процессе наличие в топливе избыточной влаги является крайне негативным фактором. Влага, высвобождаясь из угля при пиролизе, может препятствовать полному выжиганию смол и других продуктов пиролиза в камере сгорания. Кроме того, водяные пары увеличивают объём газов проходящих через топливо, повышают аэродинамические сопротивления слоёв, особенно в зоне газификации. Поэтому, высоковлажные угли и отходы предлагается перед газификацией облагородить и за счёт его брикетирования, уменьшить их влажность и сделать его однородным по гранулометрическому составу. Рекомендуется использовать брикеты цилиндрической формы с наличием в нём сквозного канала, что позволит уменьшить аэродинамическое сопротивление слоя топлива и получить в нём равномерный горизонтальный фронт горения.

В процессе брикетирования значительная часть влаги из угля удаляется механически в шнековом прессе, а затем после подсушки и упрочнения окончательное содержание влаги в брикетах может находиться в пределах 10-15 %.

Краткое описание принципа газификации с тремя зонами горения

Газификация в плотном слое является исторически наиболее ранним и к настоящему времени наиболее отработанным практически на всех видах твердого топлива, включая биомассу, и надежным методом. Однако, существует серьёзная проблема использования газогенераторов этого типа – это наличие в составе газа большого количества продуктов пиролиза органического топлива в виде различного рода смол, аммиака и других загрязняющих веществ, препятствующих прямому использованию газа. Очистка газа от этих вредных примесей требует значительных затрат и является серьёзной экологической проблемой. Используемые в настоящее время в мире газогенераторы обращённого процесса (ГОП), производящие газ с минимальным количеством вредных смол, являются относительно маломощными и не превышают 1,5 МВт по силовому генераторному газу. Увеличению единичной мощности ГОП препятствует невозможность получения равномерного горизонтального фронта горения без дополнительных технических мер (выравнивающие сетки, пережимы, вращающийся наклонный реактор, вращающаяся штанга и колосниковая решетка в установках Lurgi и атмосферных газогенераторах), которые всё равно не гарантируют требуемый результат. Нарушение равномерности горения по слоям приводит к тому, что часть процессов развивается параллельно. В итоге из аппарата выносятся кроме конечных продуктов (в случае газификации – CO и H_2), еще и промежуточные продукты экзотермических реакций, необходимых для поддержания автотермичности процесса, таких как газообразные продукты пиролиза топлива (тяжёлые углеводороды, смолы в газовой фазе, аммиак, фенолы и пр.) и сажу.

При анализе существующего уровня техники можно отметить, что большинство современных конструкций отечественных и зарубежных ГОП реализуют классическую схему «Имберт» (первого поколения), ранее широко использовавшуюся в транспортных газогенераторах – однозонный подвод воздуха и «низкий слой».

Результатом является газ с теплотой сгорания Q_i^r ~ 4,6–6,2 МДж/нм^3 и содержанием смол до 1000 мг/м^3 и сажи до 300 мг/м^3, что почти на порядок превышает допустимые даже для ДВС и ГТУ пределы загрязненности. Сегодня в мировой практике к качеству силового генераторного газа предъявляются более жесткие требования. Для обеспечения срока службы стационарных двигателей 50000-60000 часов концентрация смол в газе не должна превышать 10÷100 мг/м^3, а твердых частиц — 10÷50 мг/м^3. Что касается требований к чистоте газа для реакторов Фишера-Тропша или метанола, работающих с катализаторами, то по содержанию масел, частиц и сероводорода, их количество должно приближаться к нулю.

Для снижения смолосодержания создаются установки малой мощности по схеме с двумя подводами воздуха в плотный слой, за счет чего высокотемпературная кислородная зона горения летучих растягивается по высоте, а в зону пиролиза подается окислитель для частичного сжигания пиролизных газов и прогрева слоя мелких топливных частиц, практически непроницаемого для токов свободной конвекции из зоны горения. При этом конечное содержание смолы в полученном сыром газе составляет 1-35 мг/нм^3 [17].

Недостатками подобных конструкций являются невозможность обеспечения полного сжигания продуктов пиролиза и последующего восстановления продуктов сгорания для получения максимального количества CO. Кроме того, увеличение производительности (более 100 кВт по топливу) на мелком топливе невозможно в силу значительного гидравлического сопротивления слоя и его тепловой неравномерности, ведущей к ухудшению разложения парогазов.

Ближайшим аналогом и прототипом предлагаемого газогенератора является предложенная в патенте на полезную модель экспериментальная лабораторная установка для получения силового газа [3], исследованная в Уральском Федеральном Университете (УГТУ-УПИ). Но, основным недостатком прототипа является невозможность его масштабирования для увеличения его единичной мощности и невозможности организации в реакторе каверны или несколько каверн для окисления пиролизного газа без нарушения равномерности потока топлива. В то время, как современное производство малотоннажных установок по производству СЖТ, метанола и др. химических продуктов из твёрдого топлива, с генерацией максимального количества электрической и тепловой энергии для покрытия собственных нужд, требует газогенераторы с единичной мощностью по топливу более 30 МВт.

Целью строительства пилотной установки с аппаратом обращённого процесса с тремя зонами горения является разработка мощных газогенераторов и получение газа без смол, сажи и углеводородов, за счёт реализации в них декомпозиции процесса газификации и работы при повышенных давлениях.

Газогенератор пилотной установки обращённого процесса с тремя зонами горения, работающий под атмосферным давлением характеризуется следующими особенностями:

В газогенераторе осуществлена декомпозиция процесса газификации, которая подразумевает осуществление разложения летучих и восстановления продуктов полного сгорания в отдельных структурных элементах установки (рисунок 1). Поскольку процесс должен протекать в автотермическом режиме, необходимая температура в каждом элементе поддерживается путем горения. Для этого в каждый элемент подается воздух с определенным расходом. Декомпозиция процесса газификации позволяет получить практически бессмольный газ, а выбор рабочих режимов каждой зоны позволяет производить газ с заданным соотношением CO/H_2.

Газогенератор выполнен для работы под заданным давлением от атмосферного до 1,4 МПа. При этом рабочее давление газогенератора определяется, как технологическим процессом потребителя газа (давление газа перед

электрогенерирующем устройством или перед соответствующим реактором синтеза СЖТ или метанола), так и требуемой производительностью установки по газу.

Структура газогенератора позволяет получить высокий (до 90 %) термический КПД его работы, при химическом КПД газификации до 85-87 %.

В газогенераторе последовательно выделены три зоны развития процесса термообработки брикетированного твёрдого топлива (рисунок 1) – пиролиза, конвертора парогазов (окисление или сжигания продуктов пиролиза) и газификатора.

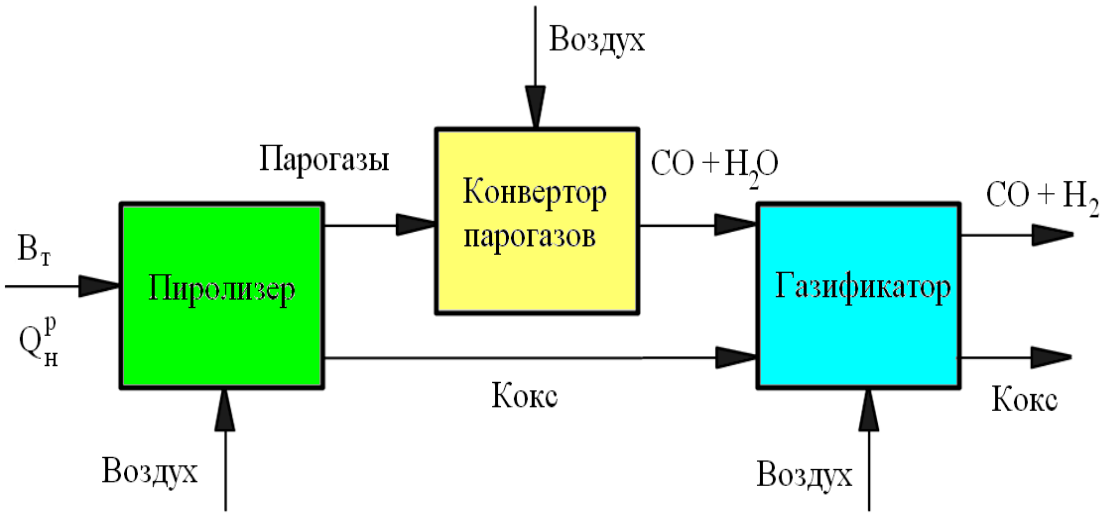


Рисунок 1 − Структурная схема процесса газификации с декомпозицией; ($B_т$ – подача топлива)

Конструкция лабораторного газогенератора ($N_{топл}$=0,1-0,2 Мвт).

Газогенератор обращённого процесса, конструкция которого разработана по результатам предыдущих работ [19,20], предназначен для получения силового газа или синтез-газа в области производства электрической и тепловой энергии или полигенерации, т.е. одновременной выработки продукции с высокой добавочной стоимостью, таких как синтетическое жидкое топливо (СЖТ), метанол и пр., и электрической и тепловой энергии из подготовленного низкосортного твёрдого топлива. В качестве топлива могут использоваться брикеты, полученные из отходов углеобогащения, высоковлажных и высокозольных низкосортных углей, местных низкосортных топлив, таких как, торф, биомасса, различного рода отходов, включая твёрдых бытовых (муниципальных) отходов. На рисунке 1.2 показана трёхмерная модель газогенератора.

Принцип работы трёхзонного атмосферного газогенератора. Установка работает по принципу многостадийной газификации в среднетемпературном диапазоне (850–1200 °С) с контролируемыми кинетикой восстановительных реакций и плавкостными свойствами золы и производит газ, не содержащий метана и других углеводородов. Процесс протекает при ограниченном и заведомо меньшем, чем требуется для полного сжигания органического топлива, расходе окислителя, в качестве которого принято воздушное дутьё. При этом, получаемый синтез-газ после его очистки может быть использован в качестве исходного продукта, как для синтеза жидкого топлива, так и для выработки электроэнергии.

Математическое моделирование процесса газификации углей (в плотном слое) проводили по методике проф. Доброхотова Н.Н. при паро-воздушном дутье, для углей месторождений «Богатырь», «Майкубен», «Сарыадыр» (пласт «Пятиметровый») и «Сарыадыр» (пласт «Надежный»). В ходе исследования установлено, что увеличение расхода водяного пара приводит к повышению целевого соотношения H_2/CO (от 1 до

2) (в соответствии с реакцией водяного газа: $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$), уменьшению в 1,35-1,41 раза (для всех видов углей) выхода основных компонентов газа $V_г$, увеличению общего выхода газа (м³/кг). Вместе с тем, в соответствии с реакцией водяного газа, существенно снижается выход CO и повышается концентрация CO_2 и H_2. При этом незначительно уменьшается доля компонентов CH_4, N_2, C_2H_4.

Несмотря на то, что доли основных компонентов газа $V_{г.}$ (в %) для всех образцов углей сопоставимы (наибольшие значения $V_{г.} \approx 38,3$-$40,0$ %), их абсолютные величины (в молях, кг) заметно отличаются друг от друга. Максимальный общий выход сухого газа $V_{сух.}$ наблюдается при наибольшем паровом дутье и составляет для Сарыадырского угля (пласт «Пятиметровый») $V_{сух} = 3,6$ м³/кг (на 1 кг угля), для Богатырского угля $V_{сух} = 2,1$ м³/кг, для Майкубенского угля $V_{сух} = 3,1$ м³/кг, для Сарыадырского угля (пласт «Надежный») $V_{сух} = 2,0$ м³/кг.

Источники

1 Попов А.В., Рыжков А.Ф. Управляемый процесс газификации биомассы// Промышленная энергетика, –2008, №1, – С. 27-31.
2 Р.Ш.Загрутдинов, М.С.Никишанин, П.К.Сеначин. Газификация в плотном слое: // Цикл статей / Изд-во “Lambert Academic Publishing”, –2016. – С. 168.
3 Рыжков А.Ф., Силин В. Е., Попов А. В., Рыжков И. В.. Установка для получения силового газа // Патент РФ № 66007. – 27.08.2007.

Синтез каталитического волокнистого углерода методом CVD

Ермағамбет Б.Т., Казанкапова М.К., Наурызбаева А.Т., Женисова А.К.
(ТОО «Институт химии угля и технологии», г. Астана, Казахстан)

В работе представлена методика синтеза каталитического волокнистого углерода (КВУ) методом CVD (Chemical Vapor Deposition) при разложении монооксида углерода при температуре пиролиза 800 °С.

Ключевые слова: КВУ, катализатор, пиролиз, сланец, зола, сажа, метод CVD.

Последние десятилетия ознаменовались всплеском научной активности по разработке и изучению углеродных материалов (УМ). Это нашло отражение в целенаправленном синтезе аллотропных форм углерода (карбинов, фуллеренов, нанотрубок, циркуленов и др.), а также в создании широкого спектра пористых материалов в ряду смешанных (переходных) форм углерода, представляющих практический интерес в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей для катализаторов [1].

Цель данной работы - синтез КВУ методом CVD при разложении монооксида углерода в среде аргона, при температуре пиролиза 800 °С на поверхности катализатора (10% Co /5% сажа /85% зола сланца) и изучение физико-химических свойств полученных образцов.

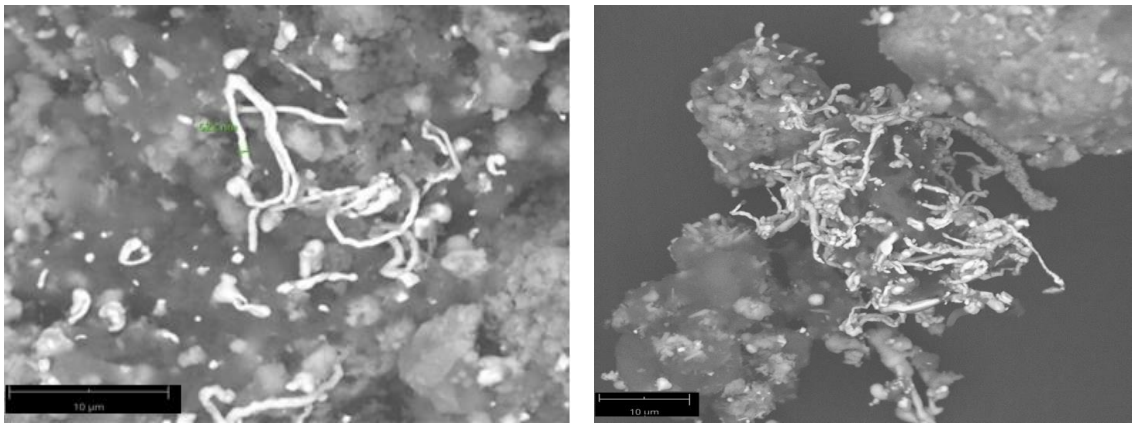
Образцы каталитического волокнистого углерода получены в ТОО «Институт химии угля и технологии» (г. Астана). В качестве неподвижного слоя использован катализатор на основе кобальта, который получен из 0,5 М $CoCl_2$ в спиртовом растворе на ультразвуковой ванне. В качестве носителя использована зольная часть сланца месторождения «Кендырлык» (Казахстан) и сажа в соотношениях 10:1. Далее катализатор высушен в муфельной печи при 100 °С в течение 15 минут, обработан в инертней среде аргона при 400 °С в течение 1 и 2 ч.

Синтез КВУ методом газофазного осаждения (CVD) осуществлялся при атмосферном давлении в среде аргона при температуре 800 °С в течение 60 и 120 минут в горизонтальном трубчатом кварцевом реакторе.

Элементный состав, структура и размерность катализатора, КВУ исследованы на приборе SEM Phenom XL (Нидерланды), также на портативном рентгенофлуоресцентном спектрометре S1 Titan (Германия).

Измерение образцов методом Рамановской спектроскопии проводились на установке Solver Spectrum (NT-MDT), с использованием объектива 100x и возбуждающего излучения в видимом диапазоне от полупроводникового лазера λ=473 нм. Время накопления сигнала для всех спектров составляло 30 секунд. Обработка исходных спектров проведена в программе Origin Lab.

Представлены SEM снимки катализатора (10% Co / 5% сажа / 85% зола сланца) после синтеза методом CVD при температуре 800^0С, время синтеза 60 (а) и 120 (б) мин (рисунок 1). Как видно из полученных данных на поверхности гидрофобного сланца в присутсвии Co-частиц после синтеза формировались углеродные нити (филаменты) и получается углеродный материал, известный как КВУ – каталитический волокнистый углерод. Процесс формирования филаментов включает следующие последовательные стадии: полное разложение углеводорода на одной из граней металла с адсорбцией на ней атомов углерода, их растворение и диффузию через объем металлического кристаллита с последующим выделением и формированием графена на другой грани. При этом образовавшийся графен отслаивается от поверхности металла, уступая место для роста следующего.



а) б)

Рисунок 1 – SEM снимки катализатора после синтеза CVD, время синтеза: а - 60 мин; б - 120 мин

Схема процесса получения КВУ из монооксида углерода с использованием кобольтового катализатора показана на рисунке 2.

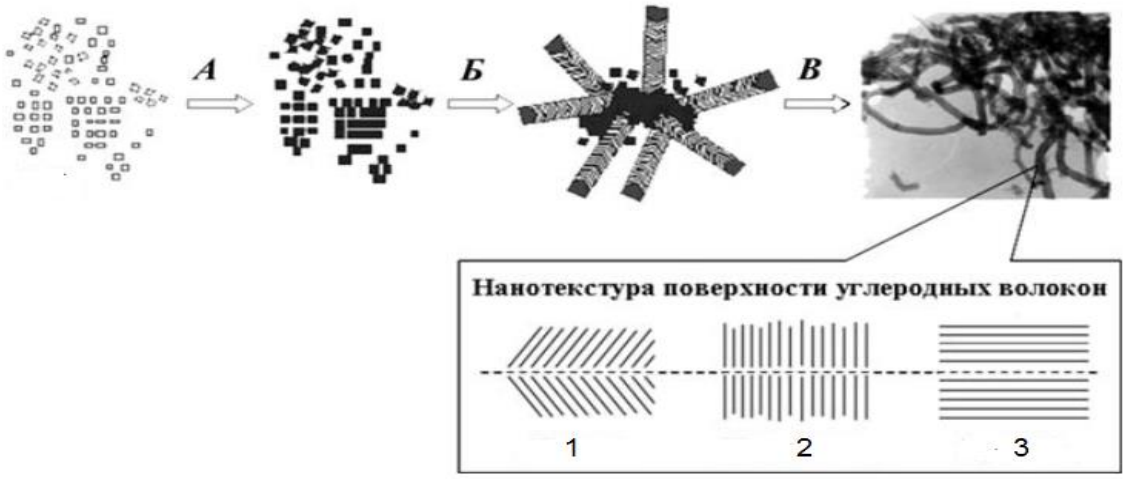


Рисунок 2 – Схема получения КВУ на основе Со-катализатора

На стадии А монооксид углерода разлагается на поверхности кобальтовых частиц, диспергированных на поверхности гидрофобной золы сланца. Углерод растворяется в металлических частицах кобальта с образованием Co_3C. В результате роста волокон (стадия Б) частицы катализатора отдаляются одна от другой. Растущие волокна (стадия В), переплетаясь в плотные клубки, занимают все больший объем. Отметим, что эта особенность может быть использована для получения из углеродных материалов изделий нужной формы. Углеродные волокна как известно, представлены графитоподобными слоями. При этом характер упаковки слоев определяется взаимной ориентацией граней в кристаллитах используемого катализатора. Выделяют три основных типа упаковки слоев: 1 - слои в форме вложенных один в другой конусов – «рыбья кость»; 2 - слои, расположенные перпендикулярно оси волокна – «колода карт»; 3 - вложенные один в другой цилиндры, ориентированные вдоль оси волокна – нанотрубки [1]. Получение определенных типов КВУ зависит от каталитических систем и условия синтеза. Из литературных данных известно, что при использовании Со-катализатора формируется в основном нанотрубки, ориентированные вдоль оси волокна, которые представляют протяженные структуры, свернутых в одно- или

многослойные трубки, с диаметром от 100 до 500 нм, длиной ~ 8 мкм. Морфология выращенного КВУ представляет трубчатую, изогнутую форму (рис.2). Экспериментально бывает крайне сложно синтезировать КВУ одного типа с идеальной упаковкой слоев.

В таблице 1 представлен химический состав катализатора после синтеза (10% Co / 5% сажа / 85% зола сланца), который определен на портативном рентгенофлуоресцентном спектрометре S1 Titan (Германия). Элементный состав подтверждает содержание активного металла (Co) в катализаторе (9,53 %).

Таблица 1 – Химический состав катализатора (мас.%)

t, мин	SiO_2	Co	Fe_2O_3	CaO	MgO	Al_2O_3	K_2O	MnO	TiO_2	P_2O_5	Cl	S^{daf}	C^{daf}
60	9,97	9,53	4,53	3,09	1,36	0,70	0,31	0,16	0,16	0,03	0,25	0,30	69,55
120	9,58	10,02	4,68	2,81	1,03	0,65	0,22	0,10	0,18	0,01	0,12	0,08	76,68

Приведены спектры КРС катализатора после синтеза (t=60 мин) в интервале волн 200–3200 см$^{-1}$. Образец в основном содержит углерод в аморфном состоянии (а) и в форме графита (б) [2]. Пик в области 2730 см$^{-1}$ свидетельствует о возможности содержания поликристаллических графитовых структур - углеродных нанотрубок (б). Также в образце присутствует оксид кобальта (470, 512 см$^{-1}$) (в) [3]. Пик в области 455 см$^{-1}$ на рисунке (г) может говорить о наличии соединений, содержащих группы SiO_4 .

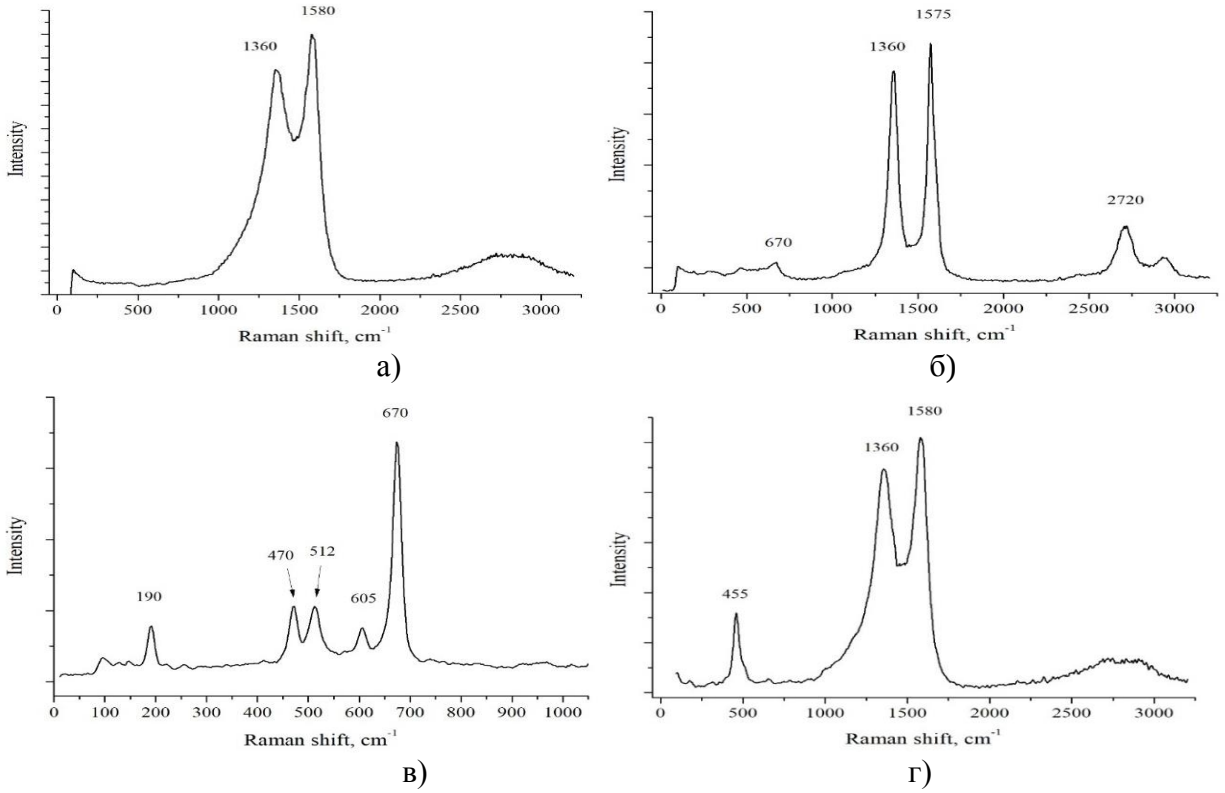


Рисунок 2 – Спектры КРС катализатора после синтеза CVD при t=60 мин

На рисунке 3 представлены спектры КРС катализатора после синтеза (t=120 мин). Как показали результаты образец неоднороден, состоит из нескольких компонентов. Основная часть – углерод в фазе дефектного графита (а). Кроме того, имеются области, содержащие кристаллические графитовые структуры (возможно

углеродные нанотрубки), о чем свидетельствуют узкие пики при 1360, 1575, 2720 и 2940 см$^{-1}$ (б). Менее интенсивные пики в низкочастотной области спектра (190, 470, 510, 675 см$^{-1}$), представленные на рисунках (б) и (в), могут указывать на наличие следов оксида кобальта Co_3O_4 [4].

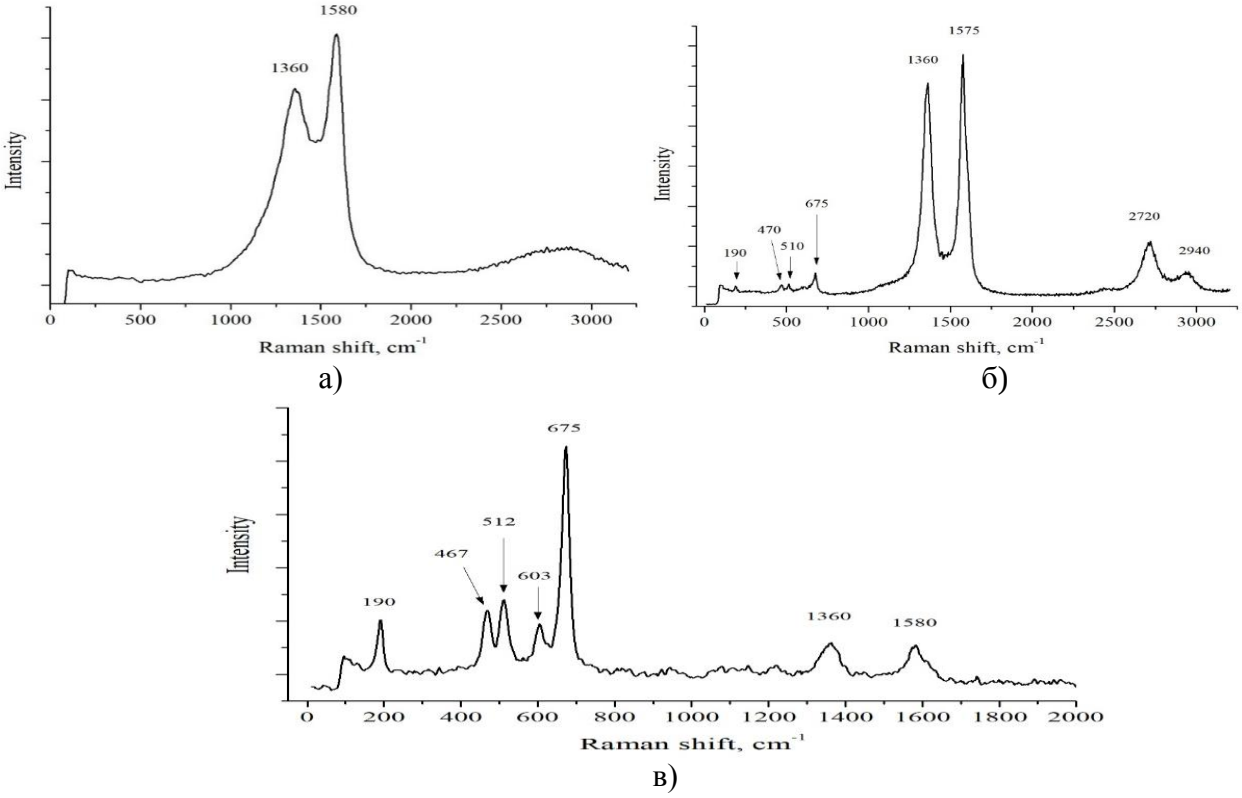


Рисунок 3 – Спектры КРС катализатора после синтеза CVD при t=120 мин

Выход КВУ на единицу массы катализатора составил ~30 %. Таким образом, предлагаемый способ построен на основе метода химического (каталитического) отложения из паров, который является наиболее перспективным способом промышленного производства и обеспечивает получение продукта с относительно высокой многослойностью и однородностью фракции, что определяет достижение прочностных характеристик, предъявляемых к конструкционным материалам.

Источники

1 А.В. Романенко, П.А. Симонов. Углеродные материалы и их физико-химические свойства: Учебное пособие. Под ред. А.С. Носкова. – М.: Калвис, 2007.- 128 с
2 John J. FREEMAN, Alian WANG, Karla E. KUEBLER, Bradley L. JOLLIFF and Larry A. HASKIN. Characterization of natural feldspars by Raman spectroscopy for future planetary exploration // The Canadian Mineralogist Vol. 46, pp. 1477-1500 (2008) DOI: 10.3749/canmin.46.6.1477.
3 A. Diallo, A.C. Beye, T.B. Doyle, E. Park & M. Maaza (2015) Green synthesis of Co_3O_4 nanoparticles via Aspalathus linearis: Physical properties // Green Chemistry Letters and Reviews, Vol.8.- № 3-4, P. 30-36, DOI: 10.1080/17518253.2015.1082646.
4 A. Diallo, A.C. Beye, T.B. Doyle, E. Park & M. Maaza (2015) Green synthesis of Co_3O_4 nanoparticles via Aspalathus linearis: Physical properties // Green Chemistry Letters and Reviews, Vol.8.- № 3-4, P. 30-36, DOI: 10.1080/17518253.2015.1082646.

Теплоемкость золы угля месторождения «Каражыра»

Ермағамбет Б.Т.[1], Касенов Б.К.[2], Нургалиев Н.У.[1], Сыздыкова А.А.[1]
([1]ТОО «Институт химии угля и технологии», г. Астана, Казахстан,
[2]Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ХМИ им. Ж. Абишева», г. Караганда, Казахстан)

В работе методом динамической калориметрии исследованы температурные зависимости удельной теплоемкости золы от сжигания угля месторождения «Каражыра» в диапазоне 298-573 К. Исходя из полученных экспериментальных данных выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости золы угля.

Ключевые слова: зола угля, теплоемкость, уравнение температурной зависимости теплоемкости.

Экологические требования и рентабельность переработки золошлаковых отходов (ЗШО) от сжигания углей в ТЭЦ приводят к постоянному росту объема производства в мире различных продуктов из ЗШО, при получении алюмосиликатных и магнитных микросфер [1], кремнезема [2], глинозема [3,4], при извлечении редких металлов [5,6], при производстве строительных материалов (в качестве добавок в бетон, цемент, кирпичи и др.) [7,8]. В связи с этим, определенный научный и практический интерес представляет определение теплофизических характеристик золы от сжигания угля.

Целью работы является исследование температурной зависимости удельной теплоемкости золы угля месторождения «Каражыра». Эксперименты проводили в лаборатории термохимических процессов Химико-технологического института им. Ж.Абишева (Караганда) на серийном калориметре ИТ-С-400 в температурном интервале 298,15-573 К. Опыты осуществляли в режиме монотонного, близкого к линейному, разогрева образца со средней скоростью около 0,1 К в секунду при перепадах температур между образцом и средой на 3-30 К. Исследуемый образец помещали в металлическую ампулу измерительной ячейки и разогревали непрерывно тепловым потоком через тепломер. Через каждые 25 °С разогрева с помощью микровольтамперметра Ф-136 и серийного секундомера СЭЦ-100 измеряется временное запаздывание температуры ампулы по отношению к температуре основания. Градуировка прибора осуществлялась на основании определения тепловой проводимости тепломера $К_Т$ [9,10]. При каждой температуре проводилили пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики.

Значение удельной теплоемкости исследуемого вещества вычисляли по формуле:

$$С_{уд.} = К_т/m_0(\tau_т - \tau^0_т)$$

где $К_т$ - тепловая проводимость тепломера; m_0 – масса исследуемого вещества; $\tau_т$ - время запаздывания температуры на тепломере, с; $\tau^0_т$ - время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой, с.

При каждой температуре для усредненных значений удельной теплоемкости проводили оценку среднеквадратичного отклонения ($\overline{\delta}$) по формуле [11]:

$$\overline{\delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(C_i - \overline{C})^2}{n-1}},$$

где n – количество экспериментов, C_i – измеренное значение удельной теплоемкости, $\overline{C}$ - среднее арифметическое из измеренных значений удельной теплоемкости.

Работу калориметра проверяли по определению стандартной теплоемкости α-Al_2O_3. Ее опытное значение [76.0 Дж/(моль·К)] удовлетворительно согласуется со справочными данными [79.0 Дж/(моль·К)] в пределах ~4.0% [12].

При каждой температуре (через 25 К) проводили по пять параллельных опытов и результаты их усреднялись путем определения среднеквадратичного отклонения ($\overline{\delta}$) для удельной теплоемкости.

В таблице 1 и на рисунке 1 представлены результаты измерений теплоемкости золы угля в интервале 298,15-573 К.

Таблица 1 – Экспериментальные значения удельной теплоемкости золы угля месторождения Каражыра [$C_p \pm \overline{\delta}$, Дж/(г·К)]

Т, К	$C_P \pm \overline{\delta}$
298,15	1,7887±0,0505
323	2,1897±0,0676
348	2,2283±0,0584
373	2,3354±0,0704
398	2,2344±0,0644
423	2,0681±0,0485
448	2,2187±0,0733
473	2,4380±0,0722
498	2,2173±0,0506
523	2,0690±0,0363
548	2,2022±0,0429
573	2,2055±0,0359

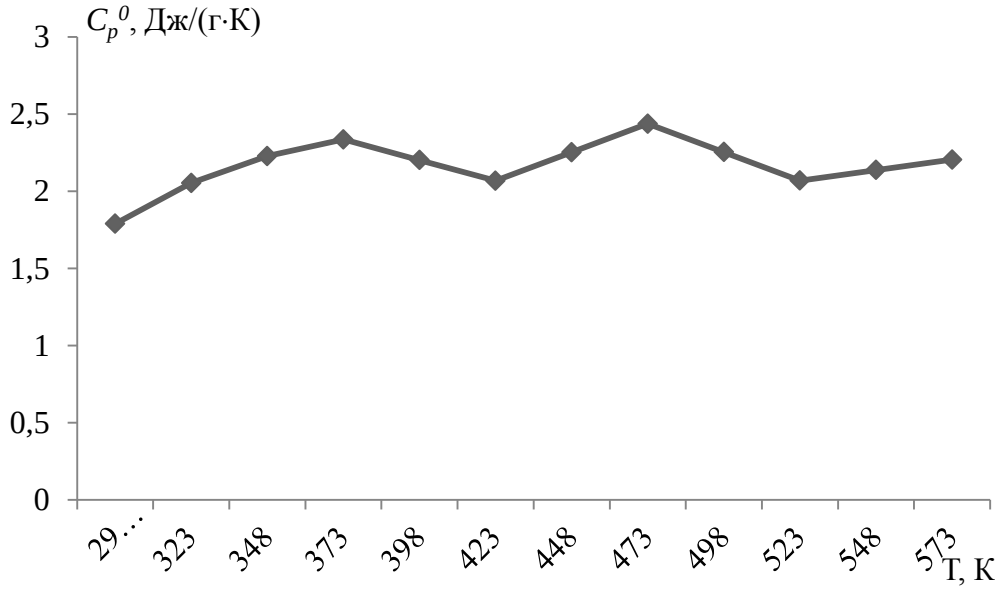


Рисунок 1 – Температурная зависимость теплоемкости золы угля месторождения «Каражыра»

Из опытных данных, представленных на рисунке 1 и в таблице 1 видно, что зола при 373 и 473 К претерпевает фазовый переход II-рода. На основании опытных данных установлено, что зависимость удельной теплоемкости золы угля, с учетом температур фазовых переходов, описываются следующими уравнениями [Дж/(г·К)]:

$$C_{p(1)}=(6{,}77\pm0{,}48) - (6{,}87\pm0{,}49)\cdot10^{-3}T - (2{,}61\pm0{,}19)\cdot10^{5}T^{-2} \text{ (298-373 К)},$$

$$C_{p(2)}=(4{,}33\pm0{,}31) - (5{,}35\pm0{,}38)\cdot10^{-3}T \text{ (373-423К)},$$

$$C_{p(3)}= - (1{,}06\pm0{,}08) + (7{,}40\pm0{,}53)\cdot10^{-3}T \text{ (423-473 К)},$$

$$C_{p(4)}=(5{,}93\pm0{,}42) - (7{,}38\pm0{,}52)\cdot10^{-3}T \text{ (473-523К)},$$

$$C_{p(5)}=(0{,}64\pm0{,}05) + (2{,}73\pm0{,}19)\cdot10^{-3}T \text{ (523-573К)}.$$

Для рассматриваемых интервалов температур при определении погрешности коэффициентов в уравнениях зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ использовали величину средней случайной погрешности.

Источники

1 Адеева Л.Н., Борбат В.Ф. Зола ТЭЦ – перспективное сырье для промышленности //Вестник Омского университетата. 2009. №2.С.141-151.

2 Борбат В.Ф., Михайлов Ю.Л., Адеева Л.Н., Голованова О.А. // Химия и химическая технология. 2000. № 1. С. 102.

3 Liu K., Xue J.L., Zhu J. // In: Light Metals, Suarez CE, (Ed.), John Wiley & Sons Inc. 2012. V. 6. P. 201.

4 Bai G.H., Qiao Y.H., Shen B., Chen S.L. // Fuel Process. Technol. 2011. V. 92. P. 1213.

5 Xiang-Yang C., Xin-zhe L., Qui-li Z., Hong-zhou M.A., Hin Z. Influence of NaCl on dechromization of Cu-Cr-Al alloy in H_3PO_4 solution // Trans Nonferr Met Soc China. 2010. V. 20. P. 123. doi 10.1016/S1003-6326(09)60108-4.

6 Arroyo F., Font O., Chimenos J.M., Pereira C.F., Querol X., Coca P. IGCC fly ash valorisation. Optimisation of Ge and Ga recovery for an industrial application // Fuel Process Technol., 2014. V. 124. P. 222. doi: 10.1016/j.fuproc.2014.03.004.

7 Menshov P.V., Khlupin Y.V., Nalesnik O.I., Makarovskikh A.V. Ash and Slag Waste as a Secondary Raw Material // Procedia Chemistry. 2014. V.10. P.184. doi 10.1016/j.proche.2014.10.032.

8 Шабаров А.Н., Николаева Н.В. Комплексное исследование отходов переработки теплоэлектростанций // Записки Горного института. 2016. Т. 220. С. 607. doi 10.18454/PMI.2016.4.607.

9 Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. – Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. – 48 с.

10 Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В. и др. Теплофизические измерения и приборы. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с.

11 Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. – М.: МГУ, 1970. – 221 с.

12 Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher I.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperature. Washington: United States government printing office, 1978. – 456 p.

Инновационное развитие технического образования должно стать стратегической задачей государства

Жунисбеков С.С.
(Жамбылский филиал НАЕН РК, Казахстан)

В этой статье заостряется проблема необходимости обратить особое внимание на расширение и улучшение подготовки технических специалистов. Подчеркиваются основные проблемы и задачи в организации этой работы и значение этой категории специалистов для социально-экономического развития Казахстана

Ключевые слова: техническое образование, инновационное развитие, стратегическая задача государства, наукоемкие и высокотехнологические производства, научно-техническая революция, инженерное образование, специалист технического профиля, производственные практики, дуальная система подготовки.

Сегодня Казахстан решает задачи, определенные Президентом РК Назарбаевым Н.А. – достижение устойчивого развития страны путем диверсификации отраслей экономики, отхода от сырьевой направленности, стимулирование наукоемких и высокотехнологических производств. В масштабах станы это означает необходимость реализации современной научно-технической революции, откуда должен пойти принципиально новый отсчет времени в управлении экономическим развитием государства.

Признаком эпохи Четвертой промышленной революции является определяющее значение науки в развитии производительных сил, широкое использование научных результатов для разработки и освоения новых технологий, выпуска конкурентной продукции нового поколения, обновления технологических процессов в производстве.

В целом, реализация Стратегии индустриально-инновационного развития Казахстана требует перехода на новый уровень подготовки кадров и научных исследований. Стоящая перед страной огромная, многоплановая задача перестройки всей экономики может быть решена только с помощью высококлассных специалистов и при целенаправленной поддержке государства. Причем, нужны технические специалисты, организаторы производства с опытом работы и специальным инженерным образованием. Таких специалистов в настоящее время в стране мало! Большинство опытных «технарей» «советской эпохи» в связи с закрытием предприятий дисквалифицировались или уехали. Да и от оставшихся специалистов сейчас мало проку, так как они являются носителями устаревшего опыта и технологий прошлого века. В последние годы им негде было поддерживать и повышать свою квалификацию. Кроме того, у них не было для этого ни материального, ни морального стимула.

В КазССР было порядка 50-ти вузов, из них 2/3 – технического и специализированного профиля, готовящих специалистов для реального сектора экономики. Только в провинциальном городе Тараз было два технических и один гуманитарный (педагогический) вуз. Более 70% выпускников этих вузов направлялись с сектор реального производства.

За годы независимости в республике произошел нереальный перекос в структуре высшего образования. Появилось более сотни негосударственных гуманитарных вузов. А сможет ли кто-нибудь назвать хотя бы один созданный за это время технический специализированный вуз? Мало того, в составе университетов, образованных волевым объединением региональных профильных вузов республики, существовавшие технические специальности практически зачахли. Сейчас все региональные вузы РК

готовят экономистов, юристов и педагогов, практически по одинаковому списку специальностей, дублируя друг друга! Выпуск технических специалистов из перечня специальностей бывших технических вузов республики, сохранившихся в составе региональных университетов, едва составляет 20% от числа выпускников этих вузов!

В настоящее время университеты идут на поводу требований бизнеса и стихийного запроса населения в получении гуманитарных специальностей, без учета потребностей государства в технических специалистах для реального сектора экономики. Подготовка гуманитарных специалистов не требует больших вложений и приносит реальный доход учебным заведениям.

В этой связи хотелось бы напомнить, что Президент РК Назарбаев Н. А. в своих Посланиях неоднократно озвучивал необходимость сокращения числа вузов, готовящих гуманитарных специалистов, и направить силы на подготовку специалистов технического профиля.

Коллектив Жамбылского отделения Национальной академии естественных наук РК это поручение главы государства воспринял как руководство к действию. В противовес сотням созданных в республике гуманитарных вузов, в 2008 году в городе был организован Таразский технический институт (ТарТИ). Перечень технических специальностей института был подобран в соответствии с требованиями реализации планов «Индустриально - инновационного развития области», согласован и поддержан Акиматом Жамбылской области. Причем, вновь созданный технический институт, вместе с действующим Таразским гуманитарно-техническим колледжем образовал учебный комплекс по непрерывной подготовке технических специалистов трех уровней: ***рабочий – техник – бакалавр (инженер)!*** Уверен, что учебный комплекс такого рода – был единственным в республике! Таким образом, нам удалось осуществить основу современной концепции – непрерывность подготовки технических специалистов.

О необходимости и заинтересованности реального производства в развитии технического образования говорит тот факт, что Таразский технический институт, даже в неблагоприятный период кризиса, смог наладить партнерские отношения с некоторыми предприятиями – заказчиками технических специалистов, такими как ТОО «Казфосфат», НАК «Казатомпром», «KEGOC» и другими.

К сожалению, поддержку в организации технического вуза (ТарТИ) со стороны МОиН мы ощутили только на этапе выдачи лицензии. Вместо того чтобы дать возможность новому вузу в течение 4-5-ти лет «встать на ноги», МОиН РК сразу стало «душить» вновь организованный технический вуз комиссиями и неплановыми проверками: в самом начале первого учебного года уже была организована прокурорская проверка на предмет выполнения положений и инструкций. По ее результатам дело передано в суд за то, что в вузе нет на дневном отделении 400 студентов! И все дальнейшие годы существования институт постоянно испытывал искусственно создаваемые трудности. За неполные шесть лет работы институт пережил тринадцать комиссий: например, в июне 2011 года институт прошел Государственную аттестацию, а в апреле 2012г. уже была организована проверка института на соответствие лицензионным требованиям!? Институт пережил две судебных волокиты, две государственных аттестации и постоянные процедуры объединения с гуманитарными университетами! Все многочисленные комиссии постоянно выявляли один основной недостаток – невыполнение инструкции, обязывающей вуз иметь контингент студентов не менее 960 человек!

Из-за таких невыносимых условий в 2014 году институт вынужден был согласиться с предложением МОН РК прекратить свою деятельность. Хотя он вел работу с 17-ю предприятиями по подготовке, по их заказам, технических специалистов для работы на производстве! На момент закрытия в институте по заказам предприятий обучалось более 100 студентов по 8-ми техническим специальностям!

В настоящее время общественность постоянно отмечает низкий уровень подготовки специалистов! Особенно - технических. Люди регулярно слышат о разрушении новых или еще строящихся жилых домов, школ, больниц, мостов и переходов. Часто в новых жилых домах невозможно жить – из-за неработающих инженерных коммуникаций. Главная причина всему этому – низкая квалификация сегодняшних специалистов и отсутствие у них социальной ответственности.

Причины низкого уровня подготовки специалистов всем известны:

– для ППС вузов отсутствует постоянно действующая система переподготовки и повышения квалификации;

– оторванность учебного процесса от научно-исследовательской работы вуза;

– оторванность учебного процесса от нужд производства (участие студентов в хоздоговорных НИР, реальные курсовые и дипломные проекты, выполнение лабораторных работ на производственных установках и др.);

– устаревшая материально-техническая база на инженерных специальностях;

– недостаточная практическая подготовка студентов, связанная с трудностями организации производственных практик;

– недостаточно современной учебной технической литературы, особенно на государственном языке.

Если посмотреть прайс-лист любого издательства, там всегда преобладает литература гуманитарной тематики, а новой технической литературы, а особенно на государственном языке, практически нет.

Чтобы хоть как то восполнить этот пробел, по инициативе НАЕН РК группа ученых под моим руководством провела большую работу по созданию учебников на казахском языке по ряду технических дисциплин, изучение которых необходимо при подготовке специалистов почти всех технических профилей:

– «Материалдар кедергісі» - «Сопротивление материалов»;

– «Машина бөлшектері» - «Детали машин»;

– «Серпімділік, пластикалық, жылжу теорияларының негіздері» - «Основы теории упругости, пластичности и ползучести»;

– «Уран өндіруге арналған негізгі әдістерді салыстырмалы түрде экологиялық ө экономикалық талдау» - «Сравнительный эколого-экономический анализ основных методов добычи урана»;

– «Минералды шикізаттарды өндіру және қайта өңдеу кездеріндегі радиоэкологиялық мәселерлер» - «Радиоэкологические проблемы добычи и переработки минерального сырья».

Эти учебники, переработанные и переизданные в 2017 году, необходимы не только для студентов технических вузов, но и для действующих специалистов для повышения их теоретической подготовки. Хочу отметить, что руководители многих предприятий не отказываются приобрести выше указанные учебники на государственном языке для технических библиотек своих предприятий. В то же время ректора университетов, даже имеющих технические специальности, их приобретают с неохотой.

Считаю необходимым в масштабах республики активизировать работу по созданию современной технической учебной литературы, особенно на государственном языке. Причем конкурсы на их издания нужно объявлять не среди издательств, а среди авторских коллективов.

Большой объем работы и опыт по созданию и организации учебного комплекса по непрерывной подготовке технических специалистов трех уровней позволяет нам сделать некоторые выводы.

При максимальной ориентации технического образования на конкретные потребности реального сектора экономики, должны быть учтены следующим моменты:

– создать (реорганизовать) техническое учебное заведение, или открыть техническую специальность, неизмеримо труднее, чем гуманитарное. Для этого требуется солидная материально-техническая база. Показательно, что за годы независимости в республике было создано более 100 гуманитарных вузов и ни одного технического (кроме ТарТИ);

– для молодежи, учиться на технических специальностях гораздо труднее, чем на гуманитарных. Ведь не зря, в советское время стипендии в технических институтах были в полтора раза выше, чем в гуманитарных;

– видимо необходимо разработать «Статус технического вуза», в котором предусматривалась бы всесторонняя поддержка технического образования вплоть до оснащения технических учебных заведений современными учебниками, лабораторным и учебно-производственным оборудованием, не зависимо от форм собственности учебного заведения. Ведь все они решают одну общую задачу – подготовку технических специалистов для реального сектора экономики республики.

– для подготовки технических специалистов огромное значение имеет уровень организации производственных практик. В этом вопросе сейчас испытывают трудности все учебные заведения, в том числе и государственные. Считаем необходимым не просто продекларировать важность этой формы учебного процесса, но и на государственном уровне заинтересовать производственные предприятия в приеме студентов на практику и созданию условий для выполнения ее программы;

– в настоящее время в республике идет внедрение прогрессивного метода обучения – «Дуальной системы подготовки». Однако внедрение этой системы целиком возложено на учебные заведения. В таких условиях она держится только на энтузиазме руководителей учебных заведений и их личных связях с руководителями предприятий, и будет существовать недолго. В этом деле необходимо использовать большой опыт зарубежных стран, где эта работа поставлена на правительственный уровень, а дуальной системой подготовки кадров занимаются сами предприятия, учебные заведения обеспечивают только теоретическую подготовку будущих специалистов.

– пересмотреть отношение к техническим дисциплинам (математика, физика, черчение (графика), информатика) в средней школе. Наш многолетний опыт профориентационной работы в школе показывает, что многие педагогические коллективы, стремясь улучшить показатели ЕНТ своей школы, избавляются от слабых учеников (после 9 классов), уговаривают школьников не тратить силы на «трудную» физику, ориентируют их на гуманитарные предметы: историю, географию, биологию… Слабо подготовленная по математике и физике молодежь не решается сдавать ЕНТ по этим предметам. Так, например, из многих десятков грантов, выделяемых предприятиями для обучения в ТарТИ местной молодежи, удавалось реализовать только 15-20%. Так как по месту расположения предприятий не набирается достаточно выпускников школ, которые бы проходили тестирование по физике, и получили бы по математике проходной балл по ЕНТ.

В ближайшие сроки эту проблему кардинально будет решить очень трудно. В качестве одного из вариантов временного выхода из такой ситуации предлагаем внедрить следующие условия: для молодежи, решившей осваивать технические специальности, распоряжением Министерства необходимо сделать исключения по снижению входных требований по этим дисциплинам при поступлении в технические вузы. При этом технические институты должны взять на себя обязательства в период первого учебного года обеспечить необходимую «подготовку» (переподготовку) таких абитуриентов по физике, математике, инженерной графике и информатике в пределах школьной программы.

В создавшейся в настоящее время ситуации перекоса ориентации молодежи и многих граждан республики на гуманитарные специальности считаю необходимым на государственном уровне пересмотреть отношение к работникам производственной

сферы – созидателям материальных благ. Ведь именно они: инженеры, агрономы, животноводы, работники сферы реальной экономики, создают материальные блага, необходимые для жизни общества и каждого человека. Поэтому в обществе, в государстве, которое планирует сохранить экономическую независимость и развиваться, должна доминировать эта категория тружеников. Специалисты гуманитарных профилей: экономисты, врачи, юристы, артисты, должны создавать первым условия для плодотворный работы, говоря прямым языком – обслуживать их. Только при такой раскладке будет процветать общество и каждый человек в нем.

При этом важно не просто принять и объявить «Статус созидателя», но и создать на государственном уровне предпосылки для их подготовки, обучения студентов на соответствующих специальностях, определить условия обучения и работы, обеспечить приоритетность социального обслуживания и пенсионного обеспечения. Предусмотреть другие льготы в зависимости от вида производства, стажа, квалификации и вклада в развитие производства. Разве это порядок, когда финансисты, которые просто считают деньги, получают в несколько раз больше, чем работники производства, которые эти средства зарабатывают?! И потом, разве можно сравнить условия работы банковского работника и, например, инженера шахты или металлургического комбината?!

Желательно пересмотреть программу «Болашак» в плане увеличения грантов на технические специальности и отслеживания рационального использования выделенных средств. Сейчас мы имеем факты, когда специалисты, подготовленные за рубежом по этой государственной программе и за хорошие деньги, предоставлены сами себе в поисках работы. А сам Президент государства вынужден просить предпринимателей принимать их на работу. Необходимо реально, еще на начальном этапе, закрепить всех стипендиатов за предприятиями и организациями, не зависимо от форм собственности. Предприятия должны определять их квалификационные характеристики, согласовывать и даже утверждать программу (траекторию) их подготовки, давать задания на изучение определенных курсов, новых технологий, разработку проектов, которые выпускники должны будут внедрять на этом производстве. Такой порядок обеспечит рациональное использование государственных средств на подготовку специалистов, носителей передовых технологий, и их отдачу.

Но все-таки главным условием реализации поставленных Президентом РК Назарбаевым Н.А. грандиозных задач модернизации экономики страны является развитие производства, отраслей реальной экономики (и создание рабочих мест). Если за все годы независимости основными объектами вложения капиталов остаются торгово-развлекательные центры, значит, в республике имеются огромные недоработки в инвестиционной политике.

При условии низкой инвестиционной привлекательности реального сектора экономики, использовании устаревших основных фондов промышленности, выпускающей неконкурентную продукцию, рассчитывать на рост производства, на повышение спроса на науку и высокие технологии не приходится.

А грандиозные стратегические цели — подъем экономики на основе технологической модернизации, поддержка курса на развитие науки и образования, выход на международные рынки с высокотехнологичной конкурентоспособной продукцией, не подкрепленные наличием первоклассных кадров и условий для их работы, останутся лишь декларациями.

Составление матрицы планирования эксперимента при изготовлении огнеупорных материалов для металлургической промышленности с оптимальной пористостью и повышенной термостойкостью

Ибатов М.К., Исагулов А.З., Аринова С.К., Квон Св.С. , Куликов В.Ю.
(Карагандинский государственный технический университет,
г. Караганда, Казахстан)

С целью повышение качества огнеупорных изделий и снижение удельного расхода этих изделий на единицу продукции проведены теоретические и экспериментальные исследования. Определены концентрации в шамотной смеси огнеупорного наполнителя и связующего.

Ключевые слова: модель, эксперимент, огнеупорное изделие, шамот, смесь.

Важной актуальной задачей в производстве огнеупоров на настоящий момент является повышение качества огнеупорных изделий и снижение удельного расхода этих изделий на единицу продукции посредством использования современных ресурсосберегающих процессов. В результате использования беспористых огнеупоров нового поколения повышается безотходность производства, улучшаются условия труда, сокращаются энерго-, материало- и трудовые затраты. При этом увеличивается коэффициент оптимальности футеровок тепловых агрегатов с дополнительным выпуском продукции. Исходные материалы и технологические параметры изготовления огнеупорных изделий с пониженной пористостью оказывают существенное влияние на свойства изделий. Основными компонентами, составляющими шихту, являются шамот крупной фракции, шамот мелкой фракции; глинистая суспензия.

Методом полного факторного эксперимента получаем математическое описание процесса. Математическое описание процесса в виде уравнение регрессии имеет вид (1):

$$Y = b_o+b_1X_1+ b_2X_2+\ldots+ b_nX_n \quad (1)$$

В нашем случае то есть при полном факторном эксперименте $N=2^n$ ($N=2^3$) уравнение имеет вид (2):

$$Y = b_o+b_1X_1+ b_2X_2+ b_3X_3 \quad (2)$$

где N – число опытов; n – число факторов.

В качестве функции отклика $У$ был выбран прочность на сжатие.

Основные варирумые факторы:

X_1 – крупнофракционный шамот, мкм;

X_2 – мелокфракционный шамот, мкм;

X_3 – влажность смеси, %.

Условия проведения эксперимента и матрица планирования эксперимента приведены соответственно в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – Условия проведения эксперимента

	Факторы		
	X_1	X_2	X_3
Основной уровень	3	0,3	3
Интервал варьирования	0,5	0,05	0,25
Верхний уровень	3,5	0,35	4
Нижний уровень	2,5	0,25	2
Единица измерения	мкм	мкм	%

Таблица 2 – Матрица планирования эксперимента

Номер Опыта	X_1	X_2	X_3	$У_1$	$У_1$	$У_1$	$\overline{y}_u$
1	+	+	+	23,1	20,8	21,2	21,7
2	-	+	+	22,9	21,3	20,4	21,5
3	+	-	+	23,0	22,1	20,7	21,9
4	-	-	+	19,8	21,8	22,6	21,4
5	+	+	-	20,5	22,3	19,9	20,9
6	-	+	-	21,1	23,0	22,3	22,1
7	+	-	-	22,8	19,9	21,2	21,3
8	-	-	-	20,3	21,2	22,0	21,2

Построчная дисперсия определяется по формуле (3):

$$S^2{}_{y_u} = \frac{\sum_{g-1}^{n_u}\left(y_{u_g} - \overline{y}_u\right)^2}{f_u}, \quad (3)$$

где fu показана в (4)

$$f_u = n_u - 1, \quad (4)$$

$\overline{y}_u$ – среднее арифметическое значение; n_u – номер эксперимента; y_{u_g} – результат повторения эксперимента; f – число степеней свободы в каждом опыте при определении построчной дисперсии. В нашем случае (примере) f_u=2. В таком случае уравнение (3) имеет вид (5):

$$S^2{}_{y_u} = \frac{\sum_{g-1}^{3}\left(y_{u_g} - \overline{y}_u\right)^2}{2} \ . \quad (5)$$

Построчная дисперсия соотвественно для каждого опыта расчитывается отдельно. Абсолютную ошибку измерения в каждом опыте определяется из выражения:

$$\sigma_{y_u} = \sqrt{S^2{}_{y_u}} \ . \quad (6)$$

Относительная ошибка измерении в каждом опыте расчитывается по формуле (7):

$$V_{y_u} = \frac{\sigma_{y_u} \cdot 100\%}{\overline{y}_u} \quad (7)$$

$$\overline{y}_u = \frac{\sum_{u-1}^{8} \overline{y}_u}{N} \ . \quad (8)$$

Результаты расчетов дисперсий по выше указанным формулам приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты построчных дисперсий

Номер опыта *u*	Среднее арифметическое значение функции отлклика $\overline{y}_u$	Дисперсия (построчная) $S^2{}_{y_u}$	σ_{y_u}	V_{y_u}
1	21,7	3,02	1,73	7,97
2	21,5	3,21	1,79	8,32
3	21,9	3,44	1,85	8,44
4	21,4	4,16	2,03	9,48
5	20,9	3,12	1,76	8,42
6	22,1	1,85	1,36	6,15
7	21,3	4,22	2,05	9,62
8	21,1	1,46	1,21	5,73
Сумма		24,48	-	-

Поскольку $S^2{}_{y_u}, \sigma_{y_u}$ и Vy_u значений были определены в условиях ограниченной выборки, каждый опыт дублировался 3 раза. Для оценки надежности вычислений возникает необходимость расчитать доверительные интервалы средних значений функции отклика $\overline{y}_u$. Математическое условие для доверительного интервала имеет вид (9):

$$P= (\overline{y}_u - \Delta y_u < \overline{y}_u + \Delta y_u)=1-\alpha \quad (9)$$

Для определения ширины доверительного интервала используют следующую формулу (10):

$$\Delta y_u = t_1 \frac{\sigma_u}{\sqrt{n_u}} \quad (10)$$

где t_1 – критерий Стьюдента, σ_u – абсолютная ошибка измерений, n_u – количество дублей (в нашем случае $n_u = 3$). Значения t_1 берется из таблицы t_1 распределения Стьюдента. Опыт считается бракованным, если эксперименталное значение критерия t_1 по модулю больше табличного значения. Для $n_u = 3$ и уровня значимости 0,1 $t_1 = 2{,}92$.

Значения построенных дисперсий, абсолютных ошибок и вариаций измерений статистически значимым если выполняется следующее условие (11):

$$\Delta y_u < \sigma_{y_u} \quad (11)$$

В нашем случае все значения статистически значимы, поскольку значения в каждом опыте выполняются условия (10) (таблица 4).

Таблица 4 – Оценка статистической значимости

Номер опыта u	$\overline{y}_u$	n_u	t_1	σ_{y_u}	Δy_u	Доверительный интервал
1	21,7	3	2,92	7,97	2,91	(18,79; 24,61)
2	21,5			8,32	3,01	(18,49;24,51)
3	21,9			8,44	3,11	(18,79;25,01)
4	21,4			9,48	3,42	(24,82;17,98)
5	20,9			8,42	2,96	(17,94;23,86)
6	22,1			6,15	2,29	(19,81;24,39)
7	21,3			9,62	3,45	(17,85; 24,75)
8	21,1			5,73	2,03	(19,07; 23,13)

После расчетов и оценки статистичекой значимости необходимо проивести проверку воспроизводимости экспериментальных данных. Проверка этой гипотезы позволяет определить однородность либо неоднородность дисперсий.

Расчетное значение критерия Кохрена находится по формуле (12):

$$G^{расч.} = \frac{S^2{}_{y_u max}}{\sum_{U-1}^{N} S^2{}_{y_u}} \quad (12)$$

из всех дисперсий находится наибольшая $S^2{}_{y_u max}$, которую сравнивают со значением критерия взятым из таблицы. Соответствующее значение критерия Кохрена $G_{табл}$=0,516(согласно приложению). Найдено в зависимотси от значений параметров: уровень значимости P=0,10, из числа опытов N=8; число степени свободы f=2.

Из таблицы 3 находим максимальную построчную дисперсию и сумму всех построчных дисперсий. $G^{расч.}$ =4,22/24,48=0,17.

И так в нашем случае условие $G^{расч.} < G_{табл}$ выполняется, ряд дисперсий однороден.

Теперь можно приступать к определению дисперсии (13):

$$S^2_{\cdot y} = \frac{\sum_{u=1}^{8} S^2_{y_u}}{N} \quad (13)$$

$S^2_{y_u}$ – построчная дисперсия. Абсолютная ошибка и вариации эксперимента выражаются через формулу (14):

$$\sigma_y = \sqrt{S^2{}_y} \quad (14)$$

Относительная ошибка измерении в каждом опыте расчитывается по формуле (15):

$$V_y = \frac{\sigma_y \cdot 100\%}{y}, \quad (15)$$

где:

$$\overline{y} = \frac{\sum_{u=1}^{8} \overline{y}_u}{N}.$$

Вариация эксперимента выражает меру его точности. Точность считется удовлитворительной если вариация не превышает 10%. В нашем случае:

$S^2_{\cdot y}$ =24,48/8=3,06, $\sigma_y = \sqrt{3{,}06}$ = 1,74,

V_y =1,74*100/21,48 = 8,1%.

Точность эксперимента можно считать удовлетворительной поскольку не превышает 10%.

Модель процесса применительно к трехфакторному эксперименту имеет вид (16):

$$y' = b_0 + \sum b_j X_i + \sum b_{ij} X_i X_j + b_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (16)$$

На основании полного факторного эксперимента коэффициенты вычисляются по формулам (17):

$$b_0 = \frac{\sum_{u-1}^{N} X_{0_u} \cdot \overline{y}_u}{N}; \; b_1 = \frac{\sum_{u-1}^{N} X_{1_u} \cdot \overline{y}_u}{N}; \; b_2 = \frac{\sum_{u-1}^{N} X_{2_u} \cdot \overline{y}_u}{N}; \; b_3 = \frac{\sum_{u-1}^{N} X_{3_u} \cdot \overline{y}_u}{N}; \quad (17)$$

$b_{12} = \frac{\sum_{u-1}^{N}(X_1 \cdot X_2)_u \cdot \overline{y}_u}{N}$; $b_{13} = \frac{\sum_{u-1}^{N}(X_1 \cdot X_3)_u \cdot \overline{y}_u}{N}$; $b_{23} = \frac{\sum_{u-1}^{N}(X_2 \cdot X_3)_u \cdot \overline{y}_u}{N}$;

$b_{123} = \frac{\sum_{u-1}^{N}(X_1 \cdot X_2 \cdot X_3)_u \cdot \overline{y}_u}{N}$.

Расширенная матрица трехфакторного эксперимента приведена в таблице 5.

Таблица 5 – Расширенная матрица трехфакторного эксперимента

X_0	X_1	X_2	X_3	$X_4 = X_1X_2$	$X_5 = X_1X_3$	$X_6 = X_2X_3$	$X_7 = X_1X_2X_3$
+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1
+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Коэффициенты b:

$b_0 = 21{,}48$; $b_1 = 0{,}3$; $b_2 = -0{,}06$; $b_3 = -1{,}1$;

$b_4 = -0{,}2625$; $b_5 = 0{,}2125$; $b_6 = -0{,}0875$; $b_7 = -0{,}1375$.

Проверка значимости каждого коэффициента проводится независимо. Осуществляется двумя способами проверкой по *t*-критерию Стьюдента или построения доверительного интервала. При полном факторном эксперименте доверительные интервалы для всех коэффициентов равны друг другу. Если же все коэффициенты регрессивного уравнения значимые, следует исключить наименьший коэффициент.

Прежде надо найти дисперсию коэффициента регрессии $S^2{}_{b_i}$. Определяется в нашем случае по формуле (18):

$$S^2{}_{b_i} = \frac{S^2{}_y}{n_u \cdot N}, \quad (18)$$

где $S^2{}_y$ – дисперсия эксперимента. Квадратная ошибка коэффициента регрессии (19):

$$S_{b_i} = +\sqrt{S^2{}_{b_i}} \quad (19)$$

Формулу доверительного интервала можно записать в следующей форме (20):

$$\Delta_{b_i} = t_2 \cdot S_{b_i}, \quad (20)$$

$f_2 = (n_u - 1) \cdot N$.

Коэффициент значим, если его абсолютная величина больше доверительного интервала. Доверительный интервал задается верхней и нижней границами $|b_i| \geq \Delta_{b_i}$ или $|b_i| \geq t_2 \cdot S_{b_i}$.

В рассматриваемой модели $S^2{}_{b_i} = 0{,}0015$, $S_{b_i} = 0{,}03$,

$t_2 = 1{,}75$. $\Delta_{b_i} = 0{,}213$.

Статистический значимыми коэфицентами являются: b_0, b_1,b_3, b_4.
Таким образом:

$$y'_u=21,48+0,3X_1-1,1X_3-0,26X_4.$$

Для проверки гипотезы об адекватности используют критерию Фишера. Удобство использования критерия Фишера состоит в том, что проверку гипотезы можно свести к сравнению с табличным значением. Прежде необходимо рассчитать значения функции отклика y'_u с помощью уравнения (21).

$$S^2{}_{\text{неад}} = \frac{\sum_{u-1}^{N}(y'{}_u-\overline{\text{y}}_\text{u})^2}{f_1}, f_1 = N - k' , \quad (21)$$

где $y'{}_u - \overline{\text{y}}_\text{u}$ - значение функции отклика в каждом опыте. f_1=3; $S^2{}_{\text{неад}} = 1,01$.
Экспреимнтальные данны прдставлены в таблице 6.

Таблица 6 – Эксперименталыне и расчетные данные

Номер опыта *u*	$\overline{\text{y}}_\text{u}$	$y'{}_u$	$\lvert\Delta y = \lvert y'{}_u - \overline{\text{y}}_\text{u}\rvert\rvert$
1	21,7	22,08	0,38
2	21,5	22,68	1,18
3	21,9	22,48	0,58
4	21,4	22,68	1,28
5	20,9	19,88	-1,02
6	22,1	23,08	0,98
7	21,3	20,28	-1,02
8	21,1	20,48	-0,62

Расчетное значение Фишера определяется отношением оценок дисперсий (22):

$$F^{\text{расч}} = \frac{S^2{}_{\text{неад}}}{S^2{}_y} \quad (22)$$

$$F^{\text{расч}} = \frac{1,01}{0,2} = 5,05.$$

Табличное значение критерия Фишера $F^{\text{табл}}$=*5,19* в условиях α=0,10, *f*=3 и *f*=16.
Модель считается адекватной если выполняется следущее условие:

$$F^{\text{расч}} < \text{F}^{\text{табл}}.$$

Таким образом, теоретические и экспериментальные исследования показали, что наиболее целесообразно, использовать в качестве основного наполнителя фракцию 2-3 мм – 60 %; 6 % – шамота мелкой фракции (0,3-0,4 мм); 34 % глинистой суспензии на основе глины месторождения Белое Глинище.

Источники

1 Белай Г.Е., Дембовский В.В., Саценко О.В. Организация металлургического эксперимента: Учеб. пособие для вузов / Под ред. В.В.Дембовского. – М.: Металлургия, 1993. – 256 с.

Компьютерное и математическое моделирование при подготовке специалистов и решении инженерных задач в области металлургии

Исагулов А.З., Ибатов М.К., Куликов В.Ю., Щербакова Е.П., Ковалёва Т.В.
(Карагандинский государственный технический университет,
г. Караганда, Казахстан)

Разработаны компьютерные программы для решения инженерных задач в области металлургии, способствующие снижению себестоимости литейной продукции за счет точного расчета оптимальных технологических параметров.

Ключевые слова: программа, модель, цифровизация, форма, отливка.

Применение компьютерных технологий позволяет сделать расчеты параметров машин и оборудования и технологических процессов литья значительно более производительно и точно, что значительно повышает качество продукции в литейном производстве. Студенты и магистранты обязаны определять рациональные параметры технологических процессов (составы, температуру, давление и пр.) посредством использования имеющихся компьютерных программ. Инновационные методы обучения относятся к активным методам обучения и позволяют формировать опыт творческой и инновационной деятельности студентов.

Требуется отход от статичных способов передачи какой-то информации или объяснения положений. Современному обществу требуются специалисты с качественной подготовкой, которая непосредственно зависит от эффективности учебного процесса. На кафедре «Нанотехнологии и металлургия» имени профессора Е.И. Шевцова (НТМ) Карагандинского государственного технического университета (КарГТУ) обучение студентов, магистрантов и докторантов проводится с использованием активных методов обучения. В тоже время расширение компьютеризации промышленности требует от специалистов литейного производства совершенствования навыков постановки и решения инженерных задач с помощью компьютерного моделирования. Источником обеспечения народного хозяйства сырьем является ресурсосбережение. Главные факторы в литейном производстве, гарантирующие экономию ресурсов, это: моделирование технологических процессов, способствующее управлять свойствами литейных форм и отливок; использование инновационных ресурсосберегающих технологий на основе комплексной автоматизации производства; совершенствование структуры производства. Применение точных методов расчета, систем автоматизированного проектирования дает значительную экономию материалов, используемых в литейном цехе [1].

Основными тенденциями в научном плане являются разработки математических моделей процесса формирования песчано-смоляной оболочки и методик решения их для определения оптимальных показателей процесса, компьютерное моделирование процесса получения оптимальной формы, обоснованной как с технической, так и с экономической точки зрения [2].

Разработаны ряд программ по определению оптимальных технологических параметров в зависимости от конфигурации отливки. Языки программирования – Object Pascal, Python. Она реализована на кафедре НТМ КарГТУ. Программа «ОТИ ПСФ» предназначена для вычисления технологических параметров изготовления форм в зависимости от конфигурации отливки, вида сплава отливки [3].

1. Пользователем задаются размеры симплекс-элементов (рисунок 1), на которые разбивается отливка. По заданным параметрам производится вычисление веса отливки.

2. Задается требуемый металл или сплав (рисунок 2) определяется технологическое расположение моделей на модельной плите и расположение стояка в

оболочке (расстояние между моделями отливок и моделями стояка, между моделями отливки и опокой и др.).

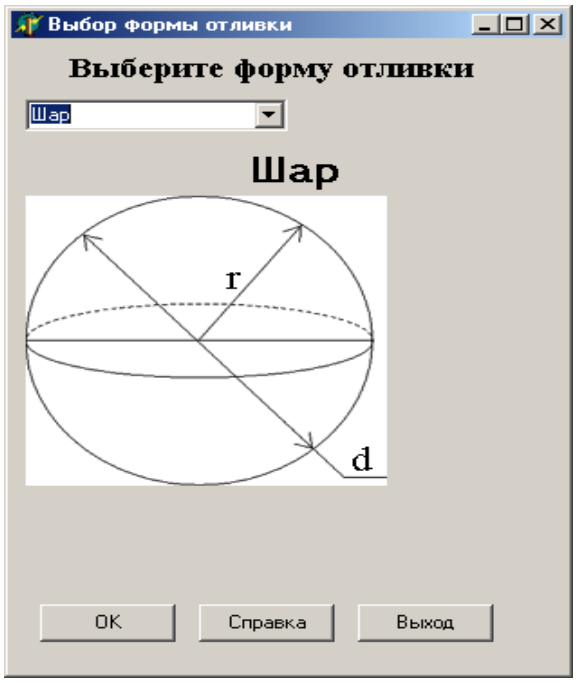


Рисунок 1 – Задание симплекс-элемента для определения конфигурации и веса отливки

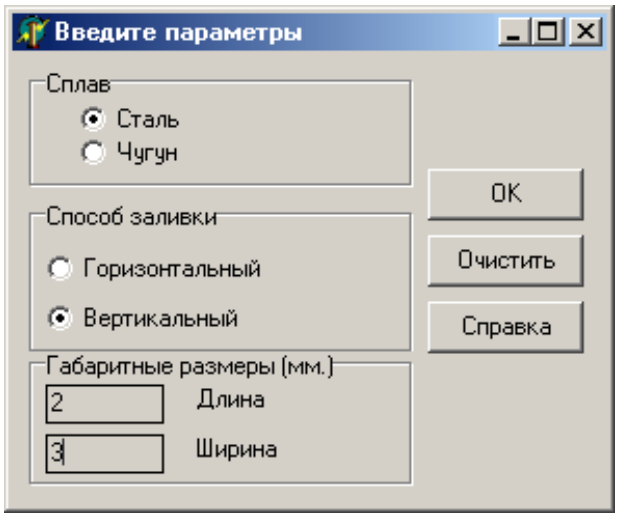


Рисунок 2 – Определение технологических параметров формы в зависимости от используемого сплава

3. В соответствии с габаритами формы предлагается оптимальная толщина оболочковой формы. В результате этого программа вычисляет (рисунок 3) оптимальную величину нагрева модели и плиты, продолжительность выдержки песчано-смоляной смеси при предлагаемой температуре, режимы спекания оболочки, что гарантирует оптимальные и максимально сберегающие ресурсы технологически применимые параметры.

Применение компьютерной вычислительной техники позволяет автоматизировать вычислительный процесс и оперативно управлять производством – для каждого конкретного вида изделий рассчитывается вес отливок, определяется наиболее

оптимальная в пределах допускаемых отклонений технологическая композиция, расположение отливок на модельной плите, определяется температура нагрева модельной плиты и время выдержки смеси.

Также, например, рассмотрена зависимость напряжения формовочной смеси от содержащегося внутрипорового воздуха, определена расчётная формула. Учитывать подобные факторы представляется при компьютерном моделировании.

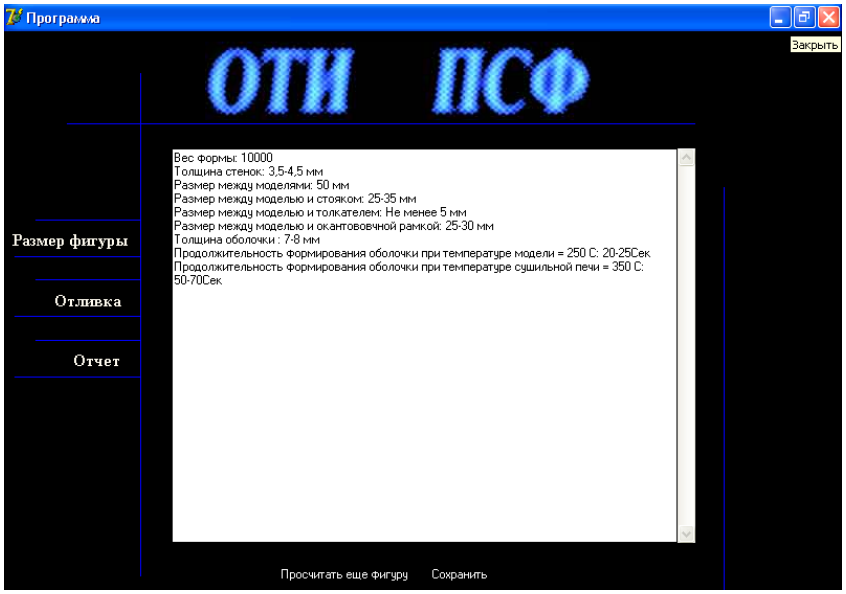


Рисунок 3 – Результаты программы

Создание программы и проведённые исследования по определению оптимальной технологии позволили снизить процентный состав связующего (стоимость которого составляет две трети затрат в производстве оболочковых форм) в смеси, что в конечном итоге привело к снижению себестоимости продукции (литых заготовок).

Другим направлением деятельности ученых кафедры является использование (разработка и вычисление) реологических моделей формообразования литейных форм на основе различных связующих. Рассмотрим разработку девиаторной модели при образовании литейной формы на основе термореактивного связующего (смола).

Определять реологическую модель песчано-смоляной смеси будем в условиях сдвига.

Известно [2], что первоначально формовочные смеси ведут себя подобно упругому телу Гука, а с увеличением сдвиговых напряжений достигается определенный предел, превысив который, начинается вязкое течение, скорость которого, пропорциональна приложенному сдвиговому напряжению. Кроме того, увеличение температуры приводит к расширению (небольшому) линейных размеров зёрен наполнителя, а связующее (смола) из твердого агрегатного состояния превращается в жидкое (вязкое). Следовательно, разрабатываемая модель должна включать четыре элемента, соединенных последовательно:

$$ФС_d = H_d – (Nd/stv),$$

(рисунок 4), где H_d – упругий элемент Гука, характеризующий упругие свойства внутрипорового воздуха при сдвиге; N_d – вязкий элемент Ньютона при сдвиге; Stv – пластический элемент Сен-Венана, представляющий собой кулоново трение зерновой основы формовочной смеси.

При построении девиаторной модели песчано-смоляной смеси (ПСС) следует учитывать изменение температуры, для этого предлагается вязкий элемент Ньютона поставить в зависимость от температуры. При повышении температуры вязкость ПСС должна быть минимальной, что позволит равномерно распределяться на зёрнах песка.

Поскольку данная реологическая модель представляет собой последовательное соединение тел *Hd* и (*Nd(t)/stv*) полная деформация тела равна сумме деформаций составляющих его тел:

$$\gamma=\gamma Hd+\gamma\ Hd(t)/Sd\ , \qquad (1)$$

где упругая часть деформации (γHd_d) пропорциональна действующему механическому напряжению:

$$\gamma Hd=\frac{1}{2G\text{н}_d}\tau H_d \qquad (2)$$

где $G\text{н}_d$ – модель сдвига пружины H_d..

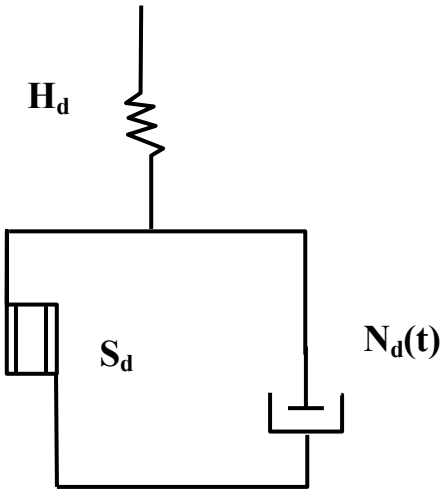


Рисунок 4 – Девиаторная реологическая модель песчано-смоляной смеси

Для вязкого элемента механическое напряжение τ_{N_d} пропорционально скорости сдвига:

$$\tau_{N_d}=\tau_{H_d}-\tau_{S_d}=2\eta Nd(t)\frac{d\gamma}{Nd/Sd}\ , \qquad (3)$$

где τ_{S_d} – предел пластичного тела Сен-Венана; η_{N_d} – коэффициент сдвиговой вязкости тела $N_d(t)$.

η – вязкость, которую можно выразить нелинейной зависимостью:

$$\eta=\frac{\tau_N}{(\tau-\tau_T)sh(\frac{\tau_N}{\tau-\tau_T})}$$

Дифференцируя равенство (1) во времени и учитывая соотношение (2) и (3), находим:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{2GH_d}\frac{d\tau N_d(t)}{dt} + \frac{\tau H_d - \tau S_d}{2\eta N_d(t)} \tag{4}$$

Мы получили дифференциальное уравнение реологической модели ПСС. Выражение, стоящее в правой части уравнения (4), можно трактовать как внешнее воздействие на систему, а $\gamma(t)$ как отклик системы на это воздействие. При решении дифференциального уравнения воспользуемся начальными условиями γ=0 при τ=0. Выбираем $\tau(t)$=1(t), т. е. входная величина в момент времени t=0 изменяется на 1 и остается в дальнейшем постоянной. Условимся за начальное состояние реологической модели принять равенство $\tau=\tau_{Sd}$. Отсюда легко определить начальные условия. Известно, что тело Бингама в области значений $\tau \le \tau_{Sd}$ подчиняется условию (5):

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{2G_{Hd}}\frac{d\tau}{dt} \tag{5}$$

Решая (5), получим:

$$\gamma = \frac{1}{2G_{Hd}} \tag{6}$$

В случае $\tau=\tau_{Sd}$ имеем $\gamma = \frac{\tau_{Sd}}{2G_{Hd}}$ сходное уравнение (4) запишем в операторской форме:

$$\bar{\gamma}(p)\cdot p - \gamma(0) = \frac{\tau(p)}{2GH_d}\cdot p - \frac{1}{2GH_d}\cdot\tau(0) + \frac{\tau(p)}{2\eta N_d(t)} \tag{7}$$

Решая его, находим искомое решение дифференциального уравнения (4):

$$\gamma_{Bd} = \frac{\tau_{Sd}}{2G_{Hd}} + \frac{\tau}{2G_{Hd}} + \frac{\tau}{2\eta_{Nd}}t \tag{8}$$

Аналогичные вычисления проводим для единичного ступенчатого воздействия источника механической деформации сдвига. Для этого перепишем уравнение (4) в следующем виде:

$$\frac{d\tau_{Hd}}{dt} + \frac{G_{Hd}}{2\eta_{Nd}}(\tau_{Hd} - \tau_{Sd}) = 2G_{Hd}\frac{d\gamma}{dt} \tag{9}$$

Общее решение уравнения (9) можно записать в виде суммы свободной τ_c и вынужденной $\tau_в$ составляющих:

$$\tau_{Bd} = \tau_c + \tau_в = Ae^{-\frac{G_{Hd}}{\eta_{Nd}}\times t} + \tau_в \tag{10}$$

Для случая единичного ступенчатого воздействия деформации величина $\tau_в$ по истечении времени должна стать равной пределу пластичности τ_{Sd}

Следовательно, учитывая начальное условие:

$$\tau_{Bd} = Ae^{-\frac{GH_d}{\eta N_d}} + \tau S_d \tag{11}$$

откуда (при t=0) получим значение постоянной интегрирования A:

$$\tau_{Sd} + \tau = A + \tau_{Sd} \text{ или } A = \tau.$$

Уравнение релаксации напряжения, после воздействия единичной ступенчатой деформации окончательно будет иметь вид

$$\tau_{Bd} = \tau_{Sd} + \tau e^{-\frac{G\mu_d}{\eta N_d} \times t} \quad (12)$$

В настоящее время ведутся работы по созданию программы, моделирующей теплопроводность при твердении и спекании оболочковой формы. Очевидно, что учет как можно большего количества факторов, позволит рассчитать реальное напряженно-деформированное состояние оболочки (как и любой другой литейной формы), определить причину возникновения дефектов в отливках, определить оптимальные технологические параметры с учетом максимально возможного числа факторов, что существенно скажется на себестоимости и качестве отливок. Совершенствование и исследование металлургических процессов с непосредственным участием компьютерного моделирования являются одними из приоритетных направлений на кафедре НТМ КарГТУ.

Источники

1 Гуляев Б.Б., Корнюшкин О.А., Кузин А.В. Формовочные процессы. – Л.: Машиностроение, 1987. – 264 с.
2 Матвеенко И.В., Исагулов А.З., Дайкер А.А. Динамические и импульсные процессы и машины для уплотнения литейных форм. – Алматы: Гылым (Наука), 1998. – 345 с.
3 Исагулов А.З., Куликов В.Ю., Побережный Д.П. Информатизация в сфере литейного производства // Труды Международной научно-практической конференции “Состояние, проблемы и задачи информатизации в Казахстане” (22-26 ноября 2004 г.) – Алматы, 2004. Стр. 580-584.

Разработка программных комплексов для оптимизации процессов литья и термообработки

Исагулов А.З., Квон Св.С., Куликов В.Ю., Жаркевич О.М.
(Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан)

Разработан ряд программных комплексов области литейного производства и термической обработки, которые позволяют внедрить системы автоматизации на металлургические предприятия РК.

Ключевые слова: программа, цифровизация, литье, термообработка.

Цифровизация технологических процессов в настоящее время является важной и актуальной задачей. Все современные металлургические процессы (в частности, доменный процесс, процесс термообработки, литейные процессы) являются системами, которые зависят от большого числа внешних и внутренних факторов, полное взаимодействие которых и, соответственно, влияние на конечный результат невозможно предсказать. Существует большое количество разработок [1-3], которые позволяют рассчитывать многие технологические параметры и учитывать их взаимодействие, однако, как правило, они не учитывают конкретные особенности региона: характеристики сырья, агрегата, энергетический потенциал и др.

В работах [4-5] основное внимание уделено оптимизации менеджменту технологических процессов. Однако, сами технико-технологические показатели процесса принимаются статичными. В тоже время очевидно, что динамика технико-экономических показателей металлургических процессов оказывает непосредственное влияние на менеджмент самого процесса. Очевидно, что причинно-следственную связь в данном вопросе надо рассматривать в ином аспекте.

В работе [6] подробно рассмотрена система управлениями энергоэффективностью на металлургических предприятиях с помощь информационных систем. Безусловно, представленная работа имеет большое практическое значение. Однако, необходимо учитывать, что разные регионы Казахстана, как территориально большой страны, имеют разный энергетический потенциал, что, соответственно, должно учитываться при работе данных информационных систем. Корректирующий фактор может привести к прямо противоположному результату.

Работы [7-9] являются значительными комплексными разработками, позволяющими оценивать эффективность работы металлургического предприятия в целом. Полученные согласно данным разработкам результаты являются усредненными и, следовательно, нивелируют максимумы и минимумы технико-экономических показателей для каждого конкретного технологического процесса. Безусловно, программные комплексы, представленные в данных работах, являются необходимыми при оценке рентабельности и эффективности полного металлургического цикла. Полученные данные позволяют проводить подробный статистический анализ и сравнительную оценку эффективности других предприятий. Однако, при оценке конкретного технологического процесса (например, процесс термообработки) данные разработки дают слишком общий подход и, следовательно, усредненный результат.

В работе [10] помимо технико-экономических показателей процессов менеджмента производства также затронутые чрезвычайно актуальные в настоящее время вопросы экологии. При всей значимости данной работы это исследование, также, как и перечисленные выше, проводит инновацию и оптимизацию металлургического производства с общих позиций. Иными словами предлагаемые разработки очень эффективны при сравнительной оценке деятельности различных металлургических

предприятий. Однако, для оценки и управления конкретным технологическим процессом этот комплекс с одной стороны требует расширенной изначально базы данных, которая фактически мало влияет на технико-экономические показатели данного процесса, с другой стороны, использование базы данных с учетом параметров других технологических процессов усредняет конечный результат данного процесса.

Работа [14] является фундаментальным трудом по интеграции и инновации теории и методов металлургических процессов. В частности, некоторые главы посвящены именно разработке информационных систем и программных комплексов для оптимизации металлургического производства. Однако, как и рассмотренные выше работы, в работе [11] также приводятся общие сведения по оптимизации программных комплексов металлургического производства.

В работе [12] проводится глубокий исследовательский анализ базы данных металлургических процессов, основой которой являлись технико-экономические показатели различных металлургических предприятий на протяжении длительного периода работы. Представленный материал является отличной базой данных для разработки программных комплексов отдельных технологических процессов, однако, надо отметить, некоторую ограниченность этой базы, так как она отражает деятельность металлургических предприятий дальнего зарубежья. При этом очевидно, что условия работы, подходы к энергоэффективности, проблемам экологии и т.д. значительно различаются на предприятиях дальнего зарубежья и предприятиях стран СНГ, в частности, Казахстана.

Работы [13-16] наоборот, посвящены разработке программных комплексов для оптимизации конкретных технологичных процессов (плавка на медный штейн в шахтных печах, выбор оптимального режима при обогащении и т.д.). Однако, все эти исследования, связаны с деятельностью металлургических заводов дальнего зарубежья и, следовательно, могут быть применены к металлургическим предприятиям Казахстана с большими корректировками.

Проведённый анализ современных исследований по тематике проекта показал, что существует достаточно большое количество разработок по данному вопросу. Однако:

– либо программные комплексы с целью оптимизации металлургических процессов разработаны для металлургического цикла в целом и не позволяют оптимизировать конкретный технологический процесс;

– либо разработаны для металлургических предприятий дальнего зарубежья и таким образом, не учитывают особенности казахстанских предприятий: сырьевая база, транспортные развязки, вопросы логистики, энергопотенциал и экология.

Внедрение технологий Индустрии 4.0 в металлургической промышленности не возможно без цифровизации и интеграции всех вертикальных и горизонтальных цепочек создания стоимости, а также цифровизации предлагаемых товаров и услуг и появления новых цифровых бизнес-моделей и платформ взаимодействия с клиентами.

Реализуемые мероприятия по разработке программных комплексов содержат возможности для прорывных результатов, в частности, программных комплексов литейного производства и термообработки сплавов и получения на основе их использования высококачественных сплавов с дополнительными свойствами, положительно влияющими на эксплуатацию деталей, изготовленных из них.

Реализация этих мероприятий окажет непосредственное влияние на развитие науки и техники, т к. создание программных комплексов предполагается с учетом всех особенностей отечественного металлургического производства.

Существующие программные комплексы: T-Flex, Polygon (литейное производство); Thixomet, Nexsys, ThermoCalc (термическая обработка) устроены по принципу, приведенному на рисунке 1.

Разрабатываемые программные комплексу имеют принципиально иной подход (рисунок 2).

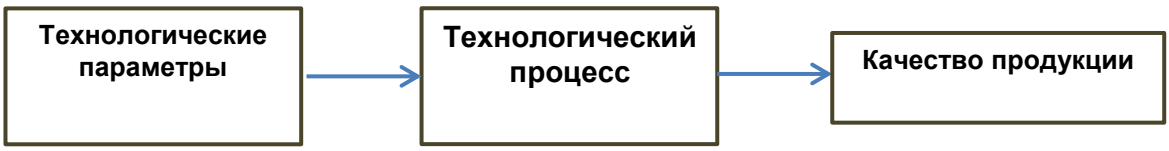


Рисунок 1 – Принцип работы существующих программных комплексов

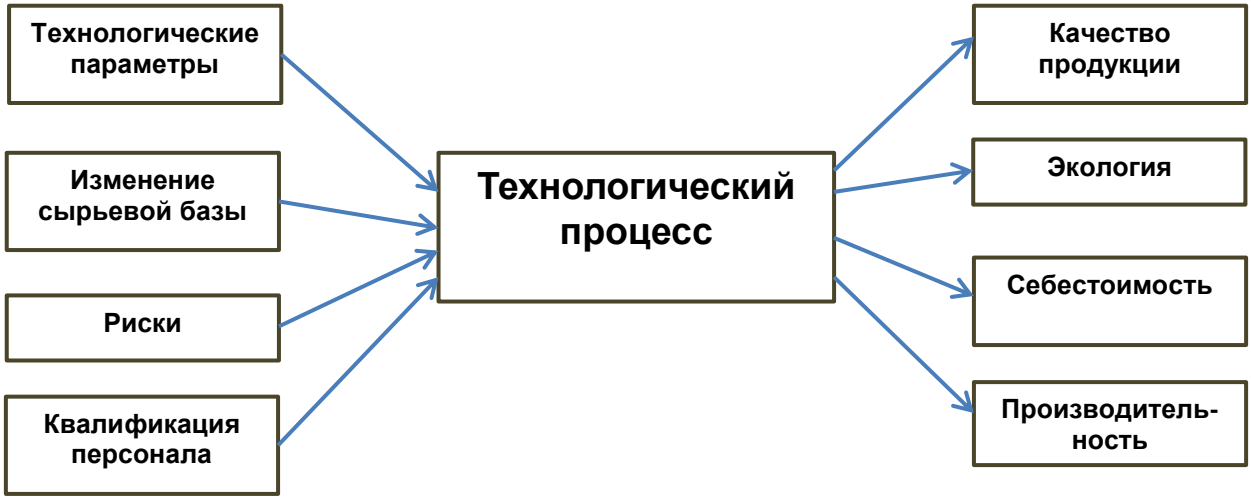


Рисунок 2 – Принцип работы предлагаемых программных комплексов

Разработка программных комплексов позволяет внедрять системы автоматизации на металлургические предприятия РК, будут разработаны программные комплексы для оптимизации технологических циклов металлургического производства, что в конечном итоге приведет к повышению качества продукции при снижении ее себестоимости. Это приведёт к конкурентоспособности продукции металлургических предприятий в мировом масштабе.

В качестве системы управления будет использована ERP-система: система для планирования ресурсов предприятия (управление хозяйственной и финансовой деятельностью предприятия).

Для оптимизации технологических параметров будет использованы программы, реализованные в Python.

Экспериментальные и теоретические исследования позволили разработать программу определения технологических режимов в зависимости от габаритных размеров отливки, используемых температуры и давления на смесь. Интерфейс программы и результаты вычислений представлены на рисунках 3, 4.

Полученные программные комплексы и созданные базы данных позволят распространить эту продукцию на другие металлургические предприятия Казахстана.

1) Повышение профессионального уровня технического персонала, задействованного в реализации данных технологических процессов.

2) Снижение себестоимости продукции за счет улучшения технико-экономических показателей процесс.

3) Повышение рентабельности производства.

4) Улучшение условий труда за счет сокращения продолжительности этапов, оказывающих особо вредное воздействие на здоровье.

5) Снижение количества брака за счет оптимизации технологического процесса.

6) Улучшение экологической обстановки за счет снижения вредных выбросов в результате оптимизации.

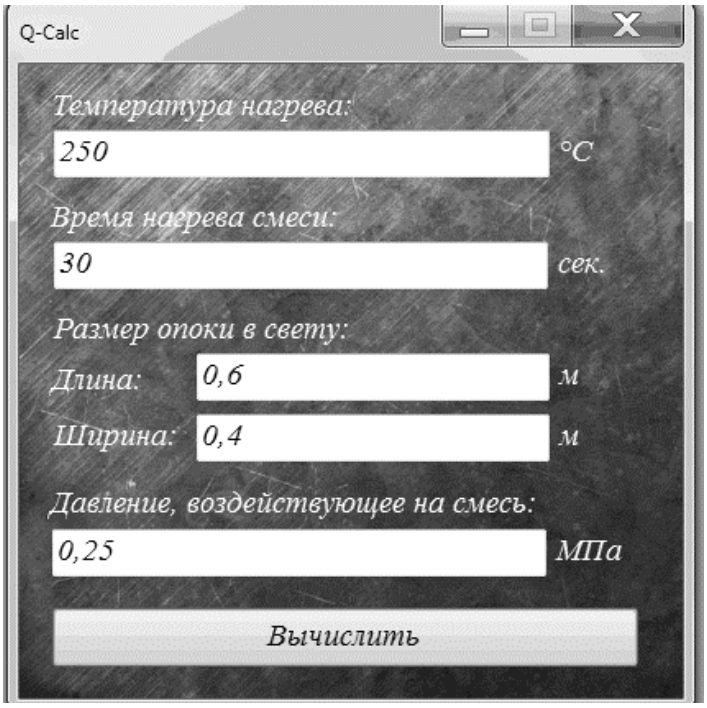


Рисунок 3 – Пример введения первоначальных данных

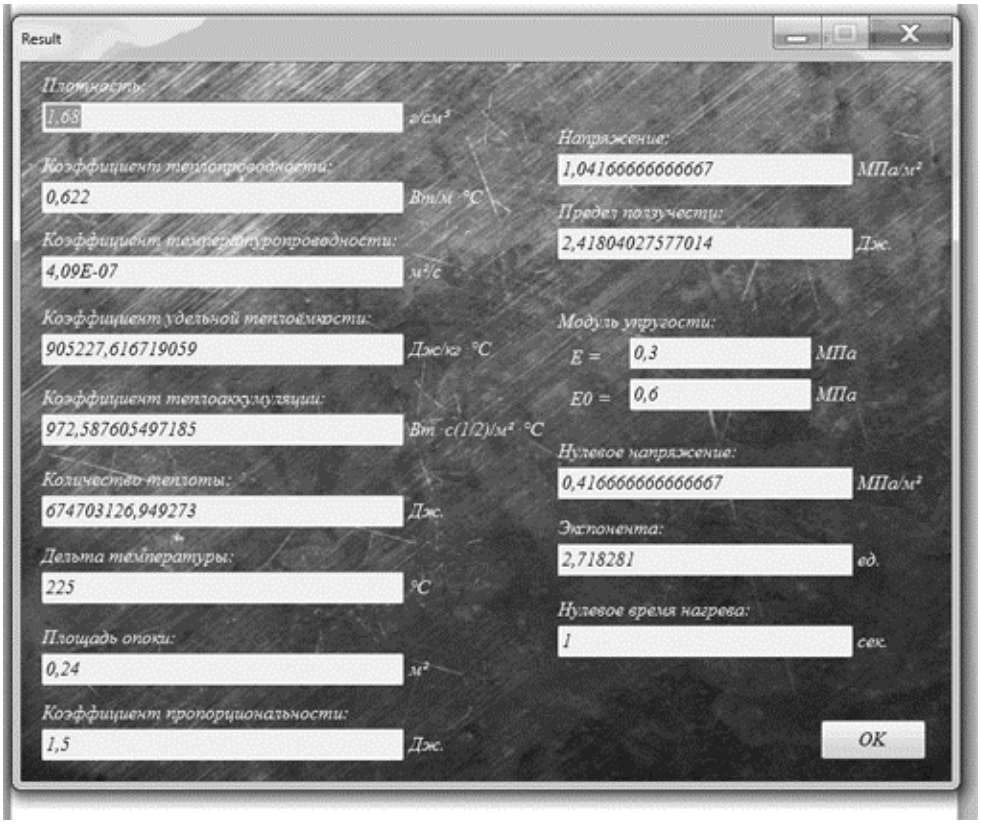


Рисунок 4 – Интерфейс результатов вычислений

На базе проведенных теоретических исследований напряженно-деформированного состояния составлена программа расчета технологических режимов изготовления песчано-смоляной формы.

Источники

1 Суханцев С.С., Киров А.Н. Эффективность автоматизации планирования ТОИР на металлургическом предприятии // Механическое оборудование металлургических заводов. 2012. № 1. С. 22-27.

2 Панов Б.В., Шабалов В.А. Комплексная автоматизация процесса обеспечения готовности персонала металлургических предприятий к действиям в аварийных ситуациях // Металлург. 2009. № 10. С. 37-40.

3 Божков А.И Научное обоснование и создание систем автоматизации управления качеством продукции листопрокатных цехов предприятий черной металлургии. Сообщение 1. комплексная автоматизированная система управления качеством продукции металлургического комбината // Производство проката. 2014. № 7. С. 27-33.

4 Аксенов К.А., Антонова А.С., Спицина И.А., Сысолетин Е.Г., Аксенова О.П. Разработка автоматизированной системы анализа, моделирования и принятия решений для металлургического предприятия на основе мультиагентного подхода // Автоматизация в промышленности. 2014. № 7. С. 49-53.

5 Рыболовлев В.Ю., Краснобаев А.В. Автоматизированная цеховая система управления металлургического предприятия. структура и функциональность // В сборнике: Творческое наследие В.Е. Грум-Гржимайло: история, современное состояние, будущее. 2014. С. 405-411.

6 Тарасовский В.Г., Петухов И.С. Применение информационно-аналитических систем для управления энергоэффективностью на металлургических предприятиях // Металлург. 2014. № 3. С. 42-47.

7 Иванов П.В., Бойков А.В. Преимущества применения программного комплекса LABVIEW для создания систем машинного зрения // Записки Горного института. 2011. Т. 192. С. 216-218.

8 Хачай А.Ю., Волканин Л.С., Юдов М.А., Крестников А.С. Автоматизация управления техническим университетом уральской горно-металлургической компании. внедрение "1С: университет проф", "1С:библиотека корп", "1С:CRM проф". В сборнике: Новые информационные технологии в образовании: применение технологий "1С" для развития компетенций цифровой экономики Сборник научных трудов 18-й международной научно-практической конференции. Под редакцией Чистова Д.В. 2018. С. 9-11.

9 Шихов Е.А., Ромашкина Г.Ф. Информационно-аналитическая модель комплексного управления технологией производства и экономикой металлургического предприятия // Металлург. 2018. № 1. С. 19-23.

10 Харчевников В.П. Обновление металлургии: инновационные технологии и экология "металлургия-интехэко-2012". 5-я международная конференция // Металлург. 2012. № 4. С. 99.

11 RuiyuYin//Theory and Methods of Metallurgical Process Integration//Elsevier 2016, 336p.

12 C. Aldrich//Exploratory Analysis of Metallurgical Process Data with Neural Networks and Related Methods// Elsevier 2002, p 386

13 A. Dance //Mine-to-mill optimization: effect of feed size on mill throughput//Metallurgy &Mineral Processing No 48

14 Goving S.Gupta, S.Seetharaman // ProcessConcept for Scaling-Up and Plant Stydies//Treatiseon Process Metallurgu: Industrial Process, 2014

15 Nolte A., Kreyman R.//Optimisation of the blust furnace process in asecondary copper smelter// 4th Int.Conf.of the Copper 99/COBRE 99//pr.OCT 10-13,1999

16 Sidney A.A. Viana//Optimal Estimation of mass Partition in a Centrifugal Separator by Metallurgical Balance//Brasilian Journal of Instrumentation and Control, 2016 No 7 p. 7-13.

Изоникотин қышқылы гидразондары мен циклодекстриндер негізіндегі супракешендерді алу технологиясы

Исаева А.Ж.[1], Сейлханов Т.М.[2], Нүркенов О.А.[1], Фазылов С.Д.[1]

([1]ҚР Органикалық синтез және көмірхимиясы институты, Қарағанды қ., Қазақстан Республикасы, [2]Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, Қазақстан Республикасы)

Берілген жұмыста алғаш рет циклодекстриндердегі (β-ЦД, 2-ГП-β-ЦД) N-(диэтиламино)бензилиденизоникотиногидразид және N-(2-бромо-3-фенил)аллилиденизоникотиногидразидінің негізіндегі супрамолекулярлық кешендердің реакциялары қарастырылып, зерттелді. β- және 2-ГП-β-ЦД рецепторлары мен субстраттар (гидразондар) молекулаларының ^{1}H ЯМР интегралдық қарқындылық дабылдарын сәйкестендіру кезінде барлық жағдайда 1 қонақ молекуласының 2 рецептор молекуласында құрамында болатын кешендер түзілетіні байқалды. Олардың субстрат молекуласының метиламиндік тобы жағынан рецептордың ішкі жағына кіруі арқылы қосылу кешенін түзетіні орнатылды. Алынған өнімдер суда ери алатын қоспа түзеді немесе суда тұрақты дисперсиялар түзеді.

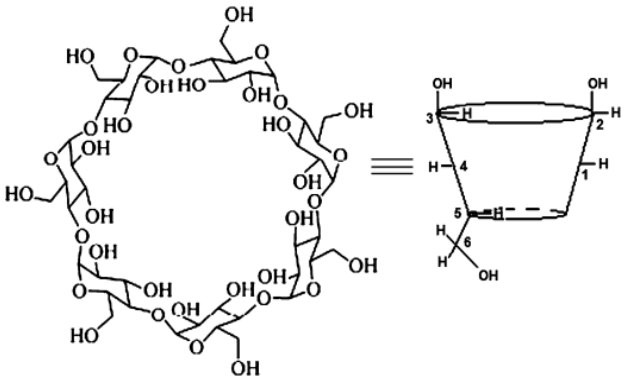
Кілт сөздері: β-циклодекстрин, 2-гидроксипропил-β-циклодекстрин, супрамолекулярлық қосылу кешендері.

Белгілі изоникотин қышқылы гидразидінің негізінде алынған гидразондар бактерияға қарсы және туберкулезге қарсы препараттар, аналитикалық реагенттер мен бояғыштар ретінде қолданылады [1]. Алайда, олардың кейбіреулерінің суда ерігіштігі төмен. Қазіргі уақытта дәрілік заттардың суда ерігіштігін арттырудың әртүрлі жолдары әзірленіп, пайдаланылады: арнайы қосымша заттарды пайдалану, оның ішінде дәрілік заттарды циклодекстрин кешеніне қосу [2].

Циклодекстриндер (ЦД) – гидрофобты ішкі қуысы және гидрофильді сыртқы қабығы бар циклдық олигосахаридтер. Гидрофобты молекулалар ЦД ішкі қуысына қосылып, "қожайын-мейман" типі бойынша қосу кешенін құра алады. Қосу кешенінің пайда болуымен жарық пен ауа оттегінің әсеріне сезімтал төмен молекулярлық заттардың тұрақтылығын арттыруға, олардың суда ерігіштігін, биожетімділігін арттыруға, сондай-ақ уыттылықты азайтуға болады. Осының арқасында ЦД тамақ, косметикалық, фармацевтикалық өнеркәсіпте, бояғыштар өндірісінде, аналитикалық химияда, қоршаған ортаның экотоксиканттармен және т.б. ластануын жою кезінде кеңінен қолданылады [5].

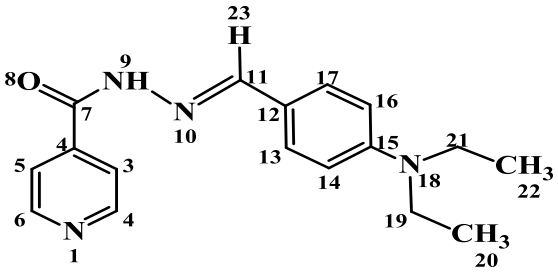
Қалыптасатын кешендердің тұрақтылығы циклодекстрин мен "мейман" молекулалары арасындағы өзара әрекеттесудің әртүрлі валентті емес күштерінің түзілуімен байланысты: Ван-дер-Ваальс, гидрофобтық және басқа циклодекстрин кешен құрамында "мейман" молекуласын әртүрлі реактивті молекулалардың зақымдануынан қорғайды және сол арқылы тотығу жылдамдығын, стерикалық қайта топтау, гидролиз, рацемизация және ферментативті деструкцияны төмендетеді [6].

Осыған байланысты H_3 және H_5 және сыртқы - H_2 және H_4 ішкі протондарымен айқындалған конус түріндегі молекуласы бар, циклдық құрылыстың олигосахариді-β - циклодекстрин (рецептор) супрамолекулярлы жүйенің (субстрат) құрамдас бөлігі ретінде гидразондарды пайдалану өзекті болып табылады (сурет. 1). β-циклодекстрин капсуласына белсенді субстанцияны қосу мүмкіндігі ББЗ мен кешен құраушы арасындағы гидрофобтық өзара әрекеттестікке негізделген.

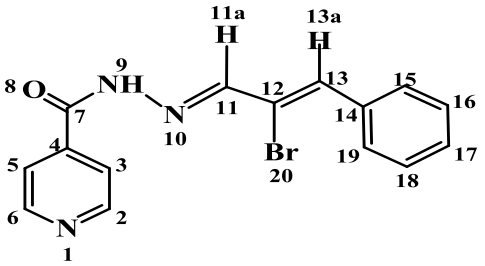


1 сурет – β-циклодекстрин молекулалары құрылымының схемалық көрінісі

Супрамолекулярлы өздігінен жиналу субстраттары ретінде биоболжау деректері бойынша туберкулезге қарсы, антимикобактерияға қарсы белсенділігіне ие және глутаминфенилпуриват трансаминазе және треонин алдолазе ингибиторлары бар, сондай-ақ суда нашар ерігіштігінен бензилиденизоникотиногидразид (1) және N – (2-бромо-3-фенил) аллилиденизоникотиногидразид (7) гидразондары таңдап алынды.



1

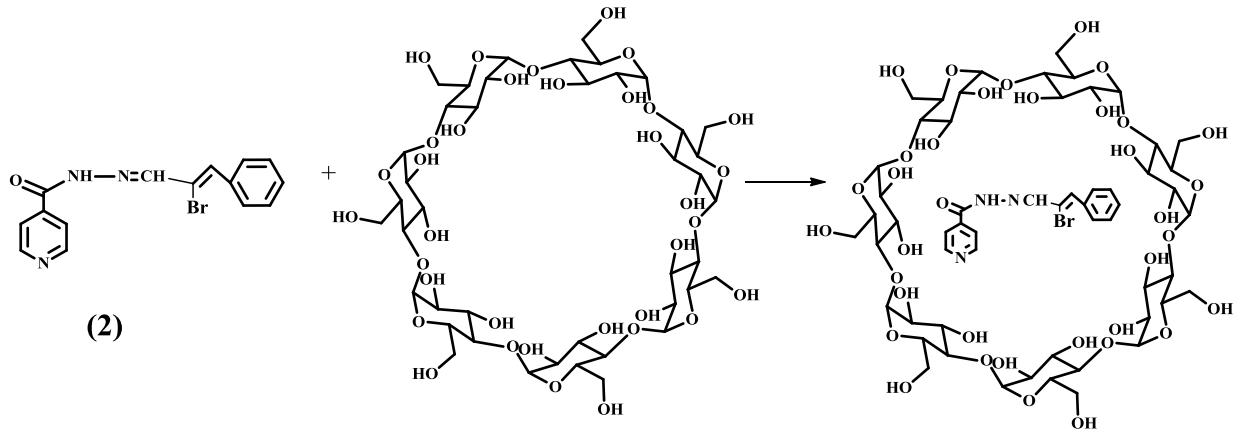


2

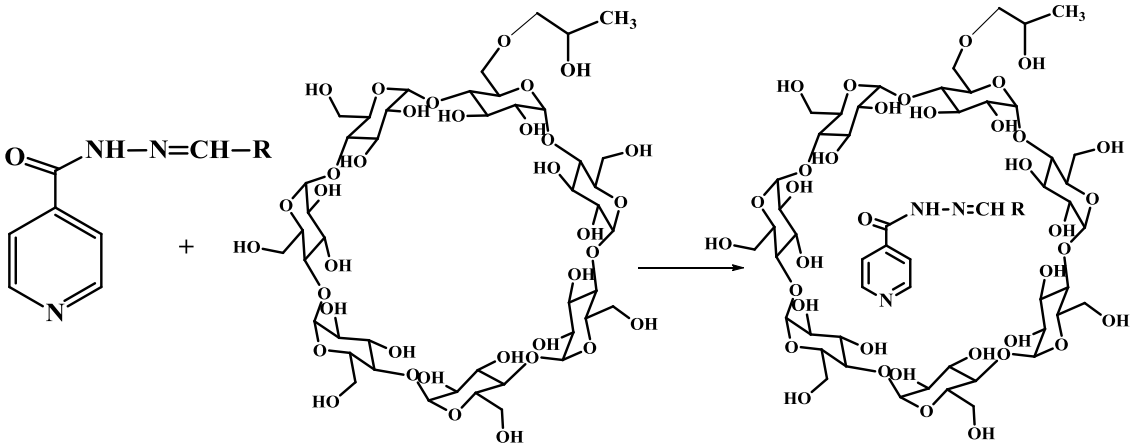
Супрамолекулярлық химияда анықтаушы рөлді өзара әрекеттесетін кешендердің өлшемдері мен пішіні немесе геометриялық комплементарлығы атқарады, сондықтан **1** және **2** субстраттармен қосу кешендерін алу үшін β-ЦД және оның туындысы 2-гидроксипропил-β-ЦД қолданылды.

Супрамолекулярлық кешендердің ЯМР спектроскопиясы әдісімен зерттеу ^{1}H және ^{13}C субстраттардың (**1, 2**) және рецепторлардың (β-ЦД, 2-ГП-β-ЦД) еркін күйдегі және кешендер құрамында молекулааралық өзара әрекеттесудің нәтижесінде химиялық ығысу мәндеріндегі айырмашылықты анықтауға негізделген. Рецепторлардың ішкі немесе сыртқы протондарының химиялық ығысу шамасы бойынша ішкі (қосу) немесе сыртқы (қоспай) кешендердің түзілуін анықтауға болады. Субстраттар спектріндегі ^{1}H және ^{13}C химиялық қозғалыстардың өзгеруі гидразондардың ЦД-дердің қуысына кіру бағытын анықтауға мүмкіндік береді.

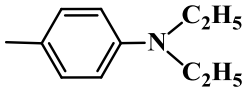
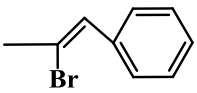
Супрамолекулалық **1** және **2** өздігінен жинаудың субстраттарының құрылысы ДМСО-d_6 алынған ЯМР ^{1}H және ^{13}C спектроскопиясының нәтижелері негізінде орнатылды. ^{1}H және ^{13}C **1** және **2** ЯМР бір өлшемді спектрлер дұрыстығы ЯМР ^{1}H-^{1}H COSY, ^{1}H-^{13}C HMQC спектрлерінің екі өлшемді корреляциясы деректерімен расталды.



(2) **(4)**



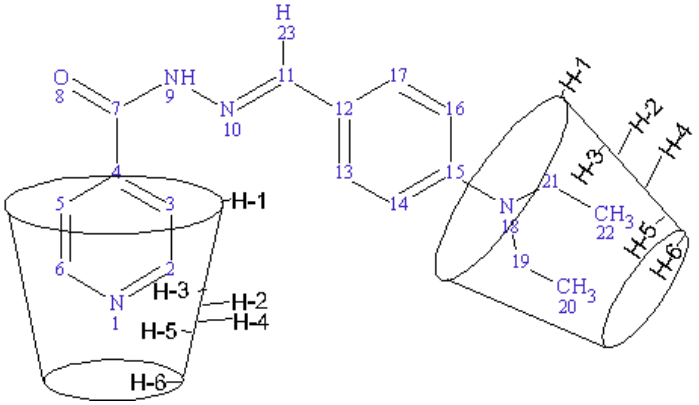
(3, 5)

R=  ; 

(1) **(2)**

Супрамолекулярлы кешендерде (**3-5**) ^{1}H ЯМР **1** және **2** субстраттар молекулаларының және β- мен 2-ГП-β-ЦД рецепторларының интегралдық қарқындылығын салыстыру барлық жағдайларда қожайынның **2** молекуласына мейман **1** молекуласының құрамы кешендерінен құрылатынын көрсетті.

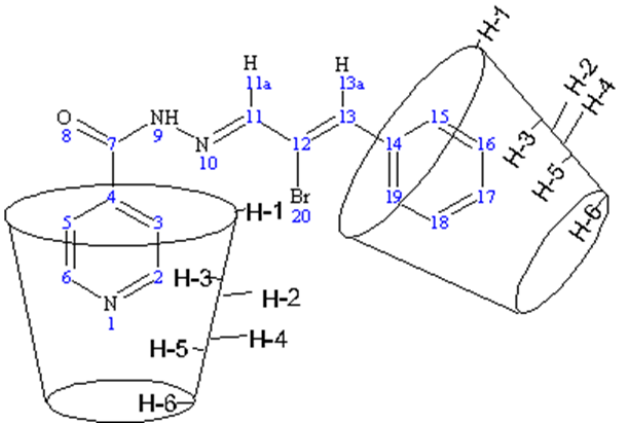
Супрамолекулярлы өздігінен жиналу **1** және 2-ГП-β-ЦД нәтижесінде **3** супрамолекулярлы кешен түзілу кезінде циклодекстрин молекуласында Δδ химиялық ығысулар көп жағдайда сыртқы гидрафильді беттегі H-1, H-2 и H-4 протондарына қарағанда, H-3, H-5, H-6 ішкі гидрофобты протондарда болған. Молекула **1** протонды спектрлерде H-20, H-22, H-19, H-21 диэтилді протондарда және оларға жақын орналасқан H-14 және H-16 фенилиденді протондарда байқалады. Кешен түзілу үрдісінде экрандауға ароматикалық пиридинді гидрафобты H-2,6 және H-3,5 протондары да ұшырайды. Мейман мен қожайынның молекулаларының ең үлкен супрамолекулярлы өзара әрекеттесуі жоғарыда аталған протондар арқылы **3** кешенді қалыптастыру үрдісінде жүзеге асырылады деп болжауға болады (сурет 2).



2 сурет – Супрамолекулалық қосу кешендері 3 (болжамды)

Сыртқы циклодекстринді протондарды экрандау гидрофильді протондардың 2-ГП-β-ЦД-на сыртқы гидроксильді топтарымен молекулааралық өзара әрекеттесуінен болуы мүмкін, сондай-ақ аздап сыртқы кешендердің пайда болуы мүмкін. Бұл ретте түзілетін суда еритін агрегаттар субстраттар молекулаларын инклюзивтік емес кешен құру арқылы солюбилизациялауға қабілетті. Н-9 иминдік протонның химиялық ығысудағы елеулі өзгерісі оның рецептордағы гидрокситоптарымен гидрофильді өзара әрекеттесуімен байланысты болар.

2 және β- мен 2-ГП-β-ЦД-мен **4** және **5** супракешендерін түзе отырып супрамолекулярлық өздігінен жинақталу субстраты ЦД-дердің ішкі гидрафобты протондардың өзгеруімен және рецептордың ішкі протондарының экрандауымен қатар жүрді. **1** молекуласында протонды химиялық ығысулар көбіне фенилдік және пиридинді фрагменттерде болды. Рецептор ретінде β-ЦД-ді қолдану кезінде протонды химиялық ығысулар көбіне 4 кешеннің пиридиндік фрагментінің протондарында байқалған, супрамолекулярлық өздігінен жинақтауда 2-ГП-β-ЦД-ді **2** субстратымен қолдану **5** супракешенде фенилдік радикалд протондарының химиялық ығысуына әкелетіні байқалды. **4** және **5** супрамолекулярлық кешендердің болжамды үлгілері құрылымы бойынша ұқсас және 3-суретте көрсетілген.



3 сурет – Супрамолекулалық қосу кешендері 4 және 5 (болжамды)

Осылайша, N-бензилиден-және аллилиденизоникотиногидразидтің циклодекстриндермен (β - ЦД, гидроксипропил-β-ЦД) функционалды алмастырғыш негізінде супрамолекулярлық кешендер алынды және олардың құрылымдары ЯМР спектроскопия әдісімен зерттелді. Алынған өнімдер суда еритін немесе тұрақты су дисперсиясын түзетін қоспаны құрайды.

Тәжірибелік бөлім

99% таза Fluka компаниясы өндірген β-және 2-ГП-β-ЦД-ндар пайдаланылды. ЯМР ^{1}H және ^{13}C спектрлері Jeol JNM-ECA 400 (399,78 және 100,53 МГц ядроларында 1H және 13C сәйкесінше) спектрометрінде бөлме температурасында DMSO-d_6 ерітіндісінде жазылды. Химиялық жылжулар протондардың қалдық сигналдарына немесе DMSO-d_6 көміртегі атомдарына қатысты өлшенген.

*N-бензилиден- және аллилиденизоникотиногидразидтің (**1, 2**) β - және гидроксипропил - β - циклодекстринмен функционалды-ауыстырылған (3-5) қосу кешендерін алу.* Біз тұндыру әдісін таңдадық,себебі бұл әдіс кристалды түрде қосылу кешенінің өте таза препаратын алуға мүмкіндік береді. Функционалды-орын басылған N-бензилиден- және аллилиденизоникотиногидразидтердің (этанол, диаксан, ДМФА және т.б.) органикалық еріткіште 1:1 қатынаста циклодекстриннің дистелденген судағы ерітіндісін тамшылатып қосып, магнитті араластырғыштың көмегімен 85-90°С араластырылды. Болжамды кешендердің даралығы Silufol UV-254 пластиналарында жұқа қабатты хроматография әдісімен изопропил спирті– 25% аммиак ерітіндісі-су (7:2:1) жүйесінде тексерілді.

Әдебиеттер

1 Wiseman B, Carpena X, Feliz M, Donald LJ, Pons M, Fita I, Loewen PC. Isonicotinic acid hydrazide conversion to Isonicotinyl-NAD by catalase-peroxidases // J Biol Chem., 285(34):26662-26673. DOI: 10.1074/jbc.M110.139428. (In Eng)
2 Judge V., Narasimhan B., Ahuja M., Balzarini J. and etc. Isonicotinic acid hydrazide derivatives: Synthesis, antimicrobial activity, and QSAR studies // Med Chem Res (2012) 21:1451–1470. DOI 10.1007/s00044-011-9662-9. (In Eng)
3 Okumura H., Kawaguchi Y., and Harada A. Preparation and Characterization of Inclusion Complexes of Poly(dimethylsiloxane)s with Cyclodextrins // Macromolecules, 2001, 34 (18), pp 6338–6343. DOI: 10.1021/ma010516i. (In Eng)
4 Wenz G., Han B., and Muller A. Cyclodextrin Rotaxanes and Polyrotaxanes // Chem. Rev., 2006, 106 (3), pp 782–817. DOI: 10.1021/cr970027+. (In Eng)
5 Liguori A., D'auria M., Emanuele L., Scrano L., Lelario F., Bufo S. Reactivity of rimsulfuron in newly formed inclusion combinations by using cyclodextrin and zeolite // Int. Journ. Of Environmental Analit. Chem., 2007, V. 87, pp 1043-1052. DOI: 10.1080/03067310701440874. (In Eng)
6 Zimmer S., Grebe A., Bakke S., Bode N. and etc. Cyclodextrin promotes atherosclerosis regression via macrophage reprogramming // Science Translational Medicine, 2016, V. 8, Issue 333, pp. 333ra50. DOI: 10.1126/scitranslmed.aad6100. (In Eng)

Применение сверхкритической флюидной экстракции для выделения комплексов никотина из растения *Nicotiana tabacum*

Ихсанов Е.С., Мусабекова А.А., Алимжанова М.Б., Наурызбаев М.К.
(Казахский национальный университет имени аль-Фараби
Центр физико-химических методов анализа г. Алматы, Казахстан)

В докладе представлены результаты исследования качественного и количественного экстрактов, полученных методом сверхкритической флюидной экстракции из растения *Nicotiana tabacum l.*
Проведено исследование экстрактов, извлеченных как традиционным методом жидкостной экстракции в, частности, гексаном, так и методом сверхкритической флюидной экстракции углекислым газом, при различных условиях проведения процесса.
Выбраны несколько различные режимы проведения экстракции, а именно: при сравнительно невысоком давлении в 120 бар и невысокой температуре в 28°С, при повышенной температуре с сохранением прежнего (60°С, 120 бар) давления и при повышенной температуре и давлении (80°С, 170 бар).
В результате изучения полученных экстрактов методом хромато-масс спектрометрии был идентифицирован их качественный и количественный состав.
Установлено, что наибольшее количество разнообразных соединений экстрагируется методом сверхкритической флюидной экстракции при относительно невысоком для данного метода давлении 120 бар и невысокой температуре 60°С, выход целевого продукта, никотина был наибольшим и составил 47,40%.
Для извлечения никотина, вещества, относящегося к классу алкалоидов и являющегося устойчивым к термической деструкции, предпочтительным и наиболее эффективным, является режим сверхкритической экстракции при температуре 60°С и давлении 120 бар.

Ключевые слова: *Nicotiana tabacum l*, жидкостная экстракция, сверхкритическая флюидная экстракция, никотин.

Известно, что состав растительных экстрактов напрямую зависит от множества факторов, таких как: температура и время экстракции, соотношение растительное сырьё/ экстрагент и, конечно, главным фактором является природа использованного растворителя или системы растворителей [1].

В зависимости от решаемых задач для извлечения биологически активных веществ применяется богатый арсенал органических растворителей, таких как гексан, хлороформ, бензол и др [2, 3].

Однако большинство органических растворителей являются высокотоксичными соединениями, проявляют эффект накопления, что требует вводить дополнительные стадии очистки лекарственной субстанции и дополнительные методы контроля качества подобных препаратов. Данные меры приводят к значительному удорожанию конечного продукта. Кроме того, значительная часть органических являющихся продуктами нефтехимии, их цена в перспективе будет неминуемо дорожать [4].

В связи с этим, последние десятилетия активно изучаются и разрабатываются новые методы извлечения комплексов БАВ из растительного сырья.

Очень эффективными и имеющими ряд достоинств оказались сверхкритические методы экстракции

Сверхкритические жидкости были исследованы с прошлого века, причем поначалу наибольший коммерческий интерес представляло использование сверхкритического толуола в процессах переработки сланцевого масла в 1970-х годах. Сверхкритическая вода также исследуется как средство разрушения токсичных отходов и как экзотическая среда синтеза [5].

В области химии при переработке растительного сырья наибольший интерес представляет сверхкритический диоксид углерода, критическая температура которого 31°С и давление 71 бар. Биологические материалы могут быть обработаны при 35° С, что способствует их сохранности от термической деструкции. Плотность сверхкритического CO_2 при давлении около 200 бар близка по эффективности гексану, а характеристики сольватации при экстракции также сходны с гексаном [6].

Основным преимуществом является то, что небольшое снижение температуры, или несколько большее снижение давления, приведет к почти полному осаждению целевого компонента. В нормальных условиях диоксид углерода представляет собой газ, поэтому после завершения процесса экстракции появляется возможность получать экстракты с полным отсутствием растворителя.

На сегодняшний день большое количество промышленных продуктов, получаемют с применением сверхкритических технологий (кофе без кофеина, масло без холестерина, нежирное мясо, розовое масло и т. д.).

Характеристики сольватации сверхкритического CO_2 могут быть модифицированы добавлением сорастворителя, такого как этанол, что может заметно повысить эффективность экстракции, однако остаток растворителя в продукте несколько нивелирует основное преимущество процесса, заключающегося в полном отсутствии посторонних примесей в конечном экстракте [7, 8].

В качестве растительного сырья нами было выбрано растение *Nicotiana tabacum l,* что обусловлено высоким содержащиеся в нём насыщенные, и ненасыщенные жирные кислоты, жирорастворимые витамины, воски, терпены, терпеноиды, пигменты, алкалоиды, эфирные масла и фитостерины, проявляющие рострегулирующую, фунгицидную и инсектицидную активность [9-12].

Классический способ экстракции был проведён гексаном в соотношении сырьё\экстрагент 1:10 с настаиванием на протяжении 72 часов при температуре 28ºС.

Метод сверхкритической экстракции был проведён на установке CO_2-экстракции Thar SFE-1000 при следующих условиях: температурный диапазон в реакторе- 28-80ºС, давление CO_2- 120-170 бар.

Экстракт исследовали методом газовой хроматографии, на газовом хроматографе с масс-селективным детектором Agilent Technologies 7890N/5973N GS/MS при следующих условиях: использовали колонку DB-35MS (30 м х 250 мм х 0.25 мм), скорость газа носителя- гелия 1 мл/мин. Газохроматографическую колонку выдерживали при температуре 40^0С в течение 5 мин; с программированием температуры до 200^0С скорость изменения температуры 10^0С/мин. Объем пробы 0.2 мкл.

Компоненты идентифицировали по масс-спектрам и временам удерживания с использованием библиотеки NIST и Wiley GC/MS [13]

Основываясь на результатах литературного поиска в качество образца сравнения для определения степени эффективности экстракции, нами был выбран метод жидкостной экстракции гексаном, с которым мы и сравнивали извлекающую способность углекислого газа при различных значения давления и температуры.

В гексановом экстракте из растения *Nicotiana tabacum l* выявлено большое (19,52%) содержание никотина природного алкалоида пиридинового ряда, типичного для растений семейства паслёновых (*Solanaceae*) к которым и относится изучаемый объект. Необходимо отметить, что именно никотин чаще всего является целевым компонентом при переработке табака и от его количества и полноты экстракции определяется эффективность процесса экстракции [14].

В сверхкритическом, экстракте полученном при давлении 150 бар и температуре 30 ºС, отмечается высокое содержание органических кислот в частности сорбиновой и бензойной кислот, также выделено большее количество соединений. 31 соединение идентифицировано в гексановом экстракте, в то время как в углекислотном

сверхкритическом - 70 соединений. Содержание основного продукта экстракции, а именно никотина, составило 19,34%, что практически идентично содержанию в экстракте, полученному традиционным способом жидкостной экстракции [15].

В процессе экстракции, проведённом с сохранением давления 150 бар ,но с увеличением температуры до 60 ºС наблюдается значительное повышение эффективности экстракции никотина до 23,70% при том, что в предыдущих опытах выход составлял менее 20%. По сравнению с сверхкритической экстракцией при низких температурах в данном случае отмечается меньшее количество идентифицированных соединений- 42, против 70, кроме того в экстракте, полученном в процессе с нагревом, помимо никотина обнаружено большое количество соединений, относящихся к группам спиртов и эфиров.

Для составления более полного представления об извлечении никотина была проведена экстракция при повышенном давлении и температуре, а именно: установлены условия экстракции 60ºС при давлении в 170 бар.

Из результатов анализа экстракта, полученного при повышенном давлении и температуре, видим значительно меньшее количество извлечённого никотина (12,29%), также суммарное количество идентифицированных соединений меньше, всего 28, что может быть объяснено частичной деструкцией, либо изменением растворяющей способности углекислоты.

Из литературы известно, что в ряде случаев экстракция проходит более полно при понижении давления и это приводит к изменению солюбилизирующих показателей углекислоты. Мы решили понизить давление процесса экстракции до 120 бар при сохранении температуры в 60ºС.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях сверхкритической флюидной CO_2 экстракции при давлении 120 бар и температуре 60ºС удаётся добиться наибольшего выхода никотина, который составляет 47,40%, и это является очень высоким показателем для алкалоидов.

Отметим, что помимо никотина идентифицированы его производные: котинин и никотирен.

Кроме того в экстракте, полученном при указанных условиях, идентифицировано наибольшее количество соединений (125), но практически все они, кроме фитол ацетата присутствуют в мизерных количествах.

Указанные изменения состава объясняются тем, что при сверхкритических процессах давление и температура оказывают решающее значение не только на полноту экстракции, но и на свойства экстрагента [16].

Кроме того, были проведены опыты при следующих режимах экстракции: 170 бар/ 80ºС и 120 бар/ 80ºС, данные о степени извлечения никотина представлены на рисунке 1

Проведенные и проанализированные режимы СКФ экстракции позволяют сделать следующие выводы:

– повышение температуры приводит к изменению свойств растворителя и не вызывает процессов термической деструкции. Об этом свидетельствует анализ химических составов полученных экстрактов: при сравнительно высокой для БАВ температуре были идентифицированы достаточно сложные по составу вещества. Причиной этого может быть отсутствие окислителя в системе и короткое время нагрева;

– степень извлечения никотина при давлении 170 бар и температуре 80 ºС оказалась сравнима с режимом экстракции 150 бар 30 ºС, 150 бар 60 ºС и 120 бар 80 ºС;

– в качестве предпочтительного процесса мы предлагаем сверхкритический процесс с нагревом до 60ºС и давлением в 120 бар, при котором степень извлечения достигла 47,40%. По данному параметру он значительно превосходит и классическую жидкостную экстракцию органическим растворителем и сверхкритический процесс без нагрева.

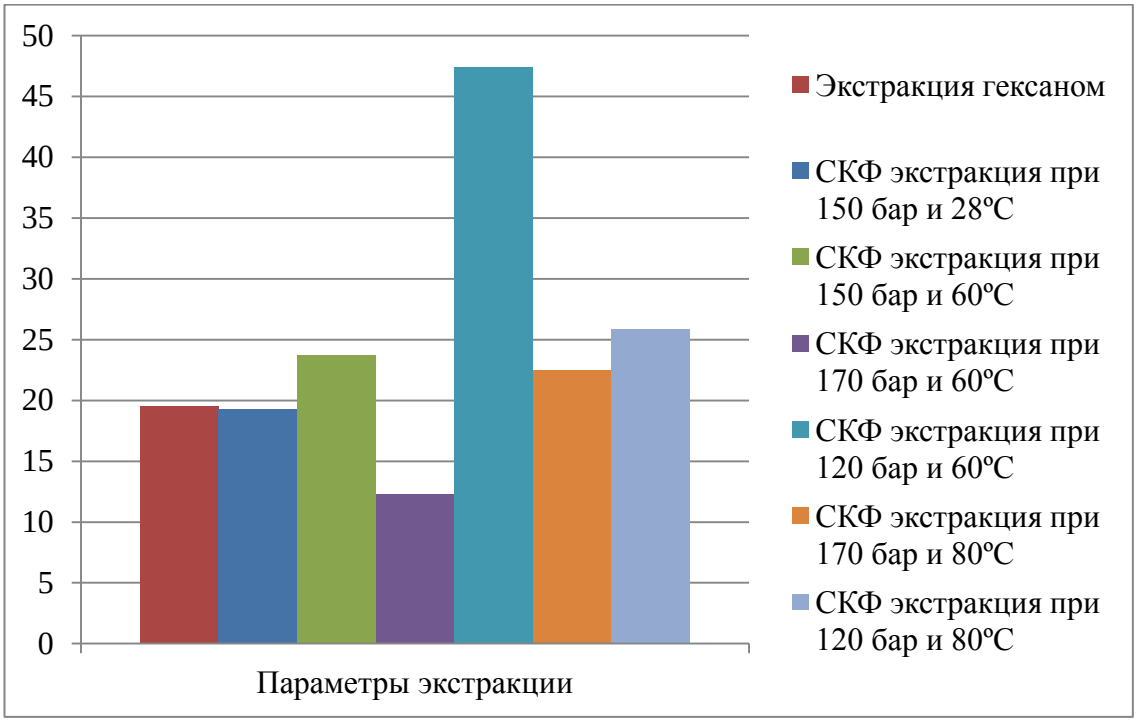


Рисунок 1 – Результаты извлечения никотина разными методами

В работе впервые проведён сравнительный анализ жидкостной и сверхкритической экстракции БАВ из растения *Nicotiana tabacum l*, заготовленного в Республике Казахстан.

Установлены оптимальные значения давления и температуры для выделения никотина методом сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода составляющие 120 бар и 60ºС, при этих параметрах в конечном экстракте концентрация никотина достигает 47,40%.

Впервые установлен качественный и количественный состав экстрактов, полученных методом сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода при различных значениях давления и температуры.

Источники

1 Бендер К.И., Гоменюк Г.А., Фрейдман С.Л. Указатель по применению лекарственных растений в научной и народной медицине.- М, 1988.-С. 111.

2 Паперно Т.Я., Поздняков В.П., Смирнова А.А., Елагин Л.М. Физико-химические методы исследования в органической и биологической химии.- М.: Просвещение. 1977. - С.176.

3 Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах. – Алматы: Қазақ университеті, 2004. –С. 278 -281.

4 Рахметова А.А., Мельдеханов Т.Т., Мухаметгалиев А.Г. Современные проблемы фармации. – Алма-Ата: Наука, 1989. – С. 102.

5 Herrero, M., Mendiola, J.A., Cifuentes, A., Ibáñez, E., 2010. Supercritical fluid extraction: recent advances and applications. Journal of Chromatography A 1217 (16), 2495–2511

6 Diaz, M.S., Brignole, E.A., 2009. Modeling and optimization of supercritical fluid processes. The Journal of Supercritical Fluids 47 (3), 611–618.

7 Kassama, L.S., Shi, J., Mittal, G.S., 2008. Optimization of supercritical fluid extraction of lycopene from tomato skin with central composite rotatable design model. Separation and Purification Technology 60 (3), 278–284.
8 Machida, H., Takesue, M., Smith, R.L., 2011. Green chemical processes with supercritical fluids: properties, materials, separations and energy. The Journal of Supercritical Fluids 60, 2–15
9 Qiu S, Sun H, Zhang AH, Xu HY, Yan GL, Han Y, Wang XJ Natural alkaloids: basic aspects, biological roles, and future perspectives // Chin J Nat Med.- 2014.- Vol.12.- P.401–406
10 Majd Darwish, Felicie Lopez-Lauri. Huguette Sallanon Study of photosynthesis process in the presence of low concentrations of clomazone herbicide in tobacco (Nicotiana tabacum) // Journal of Stress Physiology & Biochemistry.- 2013.- Vol. 9.- P.229-245
11 Ruiz-Rodriguez A., Bronze M.-R., Ponte M.N. Supercritical fluid extraction of tobacco leaves: A preliminary study on the extraction of solanesol // J. Supercrit. Flu.- 2008.- Vol.45.- P. 171-176
12 Лавренова Г.В., Лавренов В.К. Энциклопедия лекарственных растений. М., 1997.- С.536.
13 Caprioli G., Sagratini G., Vittori S. Optimization of an extraction procedure for the simultaneous quantification of riboflavin, nicotinamide and nicotinic acid in anchovies (Engraulis enrasicolus) by high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry // J. Food Comp. Anal.- 2018.- Vol. 66.- P.23-29
14 Anastas P., Eghbali N., 2010. Green chemistry: principles and practice. Chem. Soc. Rev. 39, 301–312
15 Gil- Chávez, J. G., Villa, J.A., Fernando Ayala- Zavala, J., Basilio Heredia, J., Sepulveda, D., Yahia, E.M., González- Aguilar, G.A., 2013. Technologies for extraction and production of bioactive compounds to be used as nutraceuticals and food ingredients: an overview. Compr. Rev. Food Sci. Food Saf., 12, 5-23
16 Cvjetko B., Vidovic S., RadojciˇI.´ c, Joki S., 2018. New perspective in extraction of plant biologically active compounds by green solvents. Food and Bioproducts Processing. 109, 52-73, doi.org/10.1016/j.fbp.2018.03.001

Изоникотин қышқылының тиосемикарбазидтері синтезі және молекулаішілік гетероциклизациясы

Карипова Г.Ж.[1], Нуркенов О.А.[1], Сейлханов Т.М.[2]

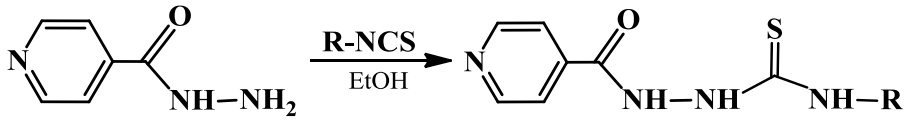
([1]ҚР Органикалық синтез және көмірхимиясы институты, Қарағанды қ., Қазақстан, [2] Ш.Уәлиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, Көкшетау қ., Қазақстан)

Изоникотин қышқылының алкил(арил)- және циннамоилтиосемикарбазидтері синтезделді және циклдық 1,2,4-триазол түзілуімен сулы-сілтілі ортада молекулаішілік гетереоциклизациясы жүргізілді. Синтезделген қосылыстардың құрылымы ИҚ-, ^{1}H - және ^{13}C-ЯМР спектроскопия әдістерімен, сондай-ақ екі өлшемді (^{1}H-^{1}H) COSY және (^{1}H-^{13}C) HMQC спектрлерінің деректерімен зерттелді. Бірөлшемді ЯМР спектрлерінде ^{1}H және ^{13}C сигналдардың интегралдық қарқындылығы, мультиплеттілігі және химиялық ығысу мәндері анықталды. (^{1}H-^{1}H) COSY және (^{1}H-^{13}C) HMQC форматтарында спектрлер көмегімен зерттелетін қосылыстардың құрылымын растайтын гомо - және гетероядролық өзара әрекеттесулері орнатылды.

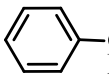
Кілт сөздер: изоникотин қышқылының гидразиді, тиосемикарбазид, гетереоциклизация, триазол, ЯМР-спектроскопия.

Тиосемикарбазидтер органикалық химияда құрамында азотты гетероциклді қосылыстар синтезінде бастапқы синтондар ретінде кеңінен қолданылады [1]. Олардың негізінде 1,2,4-триазолдар, 1,3,4-тиадиазолдар, 1,3,4-оксадиазолдар немесе 2-тиогидантоиндер сияқты биологиялық белсенді гетероциклдер құруға болады. Бұл гетероциклдерге қызығушылық олардың физиологиялық белсенділігінің кең ауқымдылығымен байланысты. Осы топтардың қосылыстары туындылары арасында микробқа қарсы [2], вирусқа қарсы [3], ісікке қарсы [4], антидепрессантты [5], қабынуға қарсы [6], анальгетикалық [7] және антиастматикалық [8] қасиеттері бар, сондай-ақ паркинсонизмге қарсы [9] белсенділік көрсететін заттар анықталды. 1,2,4-триазол туындылары медицинада зең ауруларын (флуконазол, итраконазол, терконазол), вирусты инфекцияларды (рибавирин, магаунос), психикалық бұзылуларды (тразодон, нефазодон, триазолам), кеуде обырын (летрозол, анастрозол), жүрек-тамыр жүйесі ауруларын (тиотриазолин, кардиотрил) және т.б. емдеу үшін дәрілік препараттар ретінде пайдаланылады [10]. Тиосемикарбазидтер көпфункционалды қосылыстар болып табылады, бұл оларды гетероциклді ансамбльдер мен конденсацияланған жүйелерді қоса алғанда, әртүрлі гетероциклдерді қалыптастыру үшін пайдалануға мүмкіндік береді. Изоникотин қышқылының алкил(арил)- және циннамоилтиосемикарбазидтерінің қатысуымен гетероциклді жүйелердің қалыптасуы іс жүзінде зерттелмеген. Олардың негізінде тиазолдардың, пиразолдардың, тиадиазолдардың, триазолдардың, оксадиазолдардың, тиадиазиндердің, триазиндердің және басқа да азотты гетероциклдердің жаңа туындылары алынуы мүмкін.

Бұл жұмыста біз алғаш рет реагенттердің эквимолдық арақатынасында спирттік ортада изоникотин қышқылының гидразиді мен аллил-, этил- және циннамоилизотиоционатының (ацетон ортасында роданисті калиймен циннамоилхлоридті қыздырумен *in situ* алынатын) нуклеофильдік қосылу реакциясын жүзеге асырдық. Жүргізілген реакциялар нәтижесінде реакциялық ортадан ақ түсті, ұнтақ тәрізді заттар түрінде бөлінген жаңа тиосемикарбазидті **1-4** туындылары алынды.



(1-4)

R = -CH_2-CH=CH_2 (1) ; CH_2-CH_3- (2) ; **(3) ;**  **(4)**

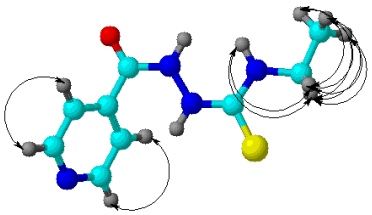
Реакциялар синтез үшін өте жеңіл жағдайларда, мақсатты өнімдердің жоғары шығымымен (80-94%) жүреді. Қайта кристалдаудан кейін алынған қосылыстар қыздыру кезінде полярлық органикалық еріткіштерде еритін ақ түсті заттар болып табылады. **1-4** қосылыстарының құрамы мен құрылымы ИҚ-, ^{1}H-және ^{13}C- ЯМР спектроскопия, сондай-ақ екі өлшемді (^{1}H-^{1}H) COSY және (^{1}H-^{13}C) HMQC спектрлерінің деректерімен расталған.

Синтезделген қосылыстардың ИҚ-спектрлерінде **1-4** тиосемикарбазидті фрагменттің C=S тобына тән 1539-1559см$^{-1}$ аймағында жұтылу жолақтары бар, ал амидті топтың C(O)NH жұтылу жолақтары 1689-1667 см$^{-1}$ аймағында көрінеді, NH тобы 3241-3213 см$^{-1}$ кезінде орташа қарқындылықпен пик түрінде көрінеді.

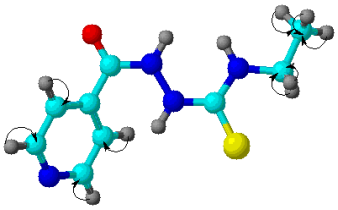
N-этил-2-изоникотиноилгидразинкарботиоамид **2** қосылысының ^{1}H ЯМР спектрі H^{15} протондарының 3H ^{3}j 6.9 Гц интегралды қарқындылығымен 1.02 м.ү. кезінде күшті өріс аймағында триплет спектрінің болуымен сипатталады. H^{14} көршілес метилендік протондар 3.41-3.45 м.ү. облысында 2H интегралымен мультиплеттік сигналмен пайда болды. $H^{3,5}$ және $H^{2,6}$ пиридинді протондар 7.78 және 8.72 м.ү. кезінде дублеттермен резонирледі, сәйкесінше, әрқайсысы 2H және ^{3}j 6.0 Гц бірдей интегралды қарқындылықпен. H^{13}, H^9 және H^{10} аминді протондар әрқайсысы тиісінше 8.16, 9.34 және 10.60 м.ү. кезінде 1H интегралы бар кең синглеттермен көрінді.

2 қосылысның ^{13}C ЯМР спектрінде алифатикалық орынбасардың көміртегі атомдарының сигналдары 15.00 (C^{15}) және 39.08 (C^{14}) м.ү. кезінде пайда болды. Көміртегі пиридин атомдары 122.19 ($C^{3,5}$), 140.06 (C^4) және 150.71 ($C^{2,6}$) м.ү. кезінде байқалады. 164.95 м.ү. кезіндегі химиялық ығысуы бар сигнал C^7 көміртегінің карбонильді атомына сәйкес келеді. 181.63 м.ү. кезінде әлсіз өрістің аймағында тиокөміртекті атом C^{11} резонирледі.

2 қосылыстың құрылымы гомо-және гетероядролық табиғаттың спин-спинді өзара әрекеттесуін орнатуға мүмкіндік беретін екі өлшемді (^{1}H-^{1}H) COSY және (^{1}H-^{13}C) HMQC ЯМР спектроскопия әдісімен расталды. Молекуладағы бақыланатын корреляциялар 1 және 2-суретте көрсетілген. ^{1}H-^{1}H COSY спектрлерінде 8.71, 7.78 және 7.77, 8.72 кезінде пиридинді сақиналар кросс-пиктермен координаттары бар $H^{2,6}$-$H^{3,5}$ протондардың, H^{13}-H^{14} (8.17, 3.43 және 3.44, 8.16) тиоамидті протондары бар алифатикалық протондардың және H^{15}-H^{14} (3.44, 1.02 және 1.00, 3.43) алифатикалық протондардың үш байланыс арқылы спин-спинді корреляциясы байқалады. Протондардың көміртегі атомдарымен бір байланыс арқылы гетероядролық өзара әрекеттесуі қосылыста болатын жұптар үшін ^{1}H-^{13}C HMQC спектроскопиясы көмегімен орнатылды: H^{15}-C^{15} (1.03, 15.04), H^{14}-C^{14} (3.43, 39.33), $H^{3,5}$-$C^{3,5}$ (7.78, 122.15) и $H^{2,6}$-$C^{2,6}$ (8.72, 150.69).



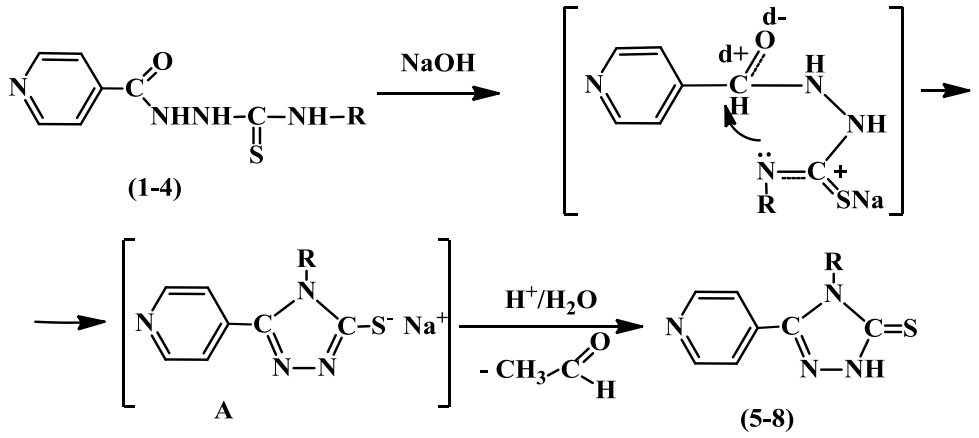
a

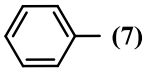
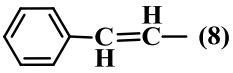


b

1 сурет – 1 қосылыстың (^{1}H-^{1}H) COSY (a) және (^{1}H-^{13}C) HMQC (b) спектрлеріндегі корреляциялары

Жаңа биобелсенді заттарды іздестіруді жалғастыру үшін бізбен алынған алкил(арил)- және циннамоилтиосемикарбазидтер қосылыстарының гетероциклизация реакцияларын зерттейміз. **1-4** тиосемикарбазидті туындылардың циклизациясы 2 сағат бойы натрий гидроксидінің сулы ерітіндісінде жүргізілді. **1-4** тиосемикарбазидтер сілтілердің қатысуымен тиолаттарға толығымен өтеді, кейіннен реакциялық ортаны pH 5-6-ға дейін тұз қышқылымен қышқылдандыру кезінде жаңа 1,2,4-триазол-5(4H)-тион **5-8** түзілуімен молекулаішілік гетероциклизацияға ұшырайды.



R = $-CH_2-CH=CH_2$ (5); CH_2-CH_3- (6);  (7);  (8)

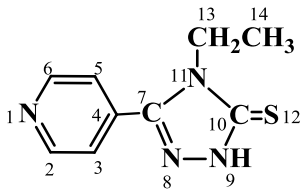
1-8 синтезделген қосылыстардың физика-химиялық тұрақтылары, шығымдары 1-кестеде көрсетілген.

1 кесте – 1-8 синтезделген қосылыстардың физика-химиялық константалары

№	Шығым (%)	$T_{балқу}$ (^oC)	Брутто-формула
1	84	220	$C_{10}H_{12}N_4OS$
2	88	235	$C_9H_{12}N_4OS$
3	94	195	$C_{13}H_{12}N_4OS$
4	42	230	$C_{16}H_{14}N_4O_2S$
5	80	200	$C_{10}H_{10}N_4S$
6	96	225	$C_9H_{10}N_4S$
7	60	>280	$C_{13}H_{10}N_4S$
8	40	>280	$C_{16}H_{12}N_4OS$

Барлық синтезделген заттардың құрылысы ИҚ-, ^1H - және ^{13}C ЯМР - спектроскопия деректерімен, сондай-ақ екі өлшемді (^1H-^1H) COSY және (^1H-^{13}C) HMQC спектрлерінің талдауымен расталған.

5-8 триазолдардың ИҚ спектрлерінде 3300-3100 $см^{-1}$ аймағындағы NH тобына арналған жұтылу жолақтары көрінеді. Амидті карбонильді топқа тән жұтылу жолағы жоқ және 1272 $см^{-1}$ аймағында тиокарбонильді топтың жұтылу жолағы бар.

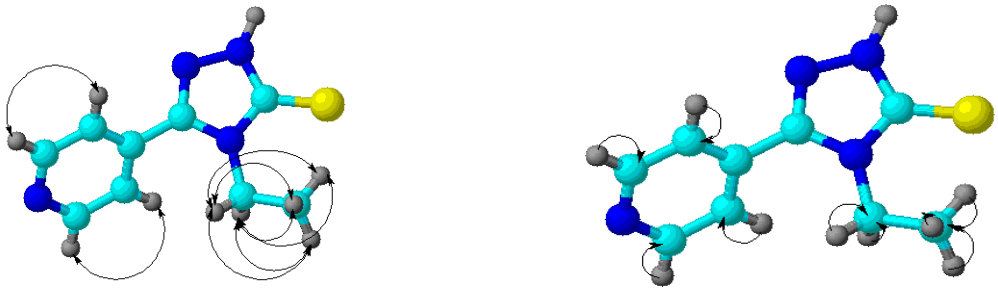


(6)

6 қосылыстың ^1H ЯМР спектрінде 1,14 м.ү. кезінде H^{14} метильді топ протондарының 3j 6,9 Гц және 3H интегралды қарқындылығы бар күшті өріс аймағында триплеттің спектрінің болуымен сипатталады. Метильді топпен көршілес метилендік протон H^{13} 4,06 м.ү. кезінде 2H және ^3j 6,9 Гц интегралымен квартетті сигналмен метильді протондармен спин-спинді өзара әрекеттесу нәтижесінде пайда болды. 7,68

м.ү. кезінде ароматты аймақта 2H ^{3}J 6,0 Гц қарқындылықта дублет сигналдарымен пиридинді ядро $H^{3,5}$ эквивалентті протонын резонирледі. $H^{2,6}$ пиридинді сақинасының протондары неғұрлым экрандалмаған электрондық бұлтпен эквивалентті басқа жұбымен 2H және ^{3}j 6,0 Гц интегралымен 8,75 м.ү. кезінде дублет сигналының спектрінің әлсіз бөлігінде байқалды.

6 қосылысының ^{13}C ЯМР спектрінде этильді радиалдың көміртекті сигналдары 13,96 (C^{14}) және 39,38 (C^{13}) м.ү. кезінде пайда болды. Пиридин сақинасының көміртегі атомдары 122,99 ($C^{3,5}$), 134,08 (C^{4}) және 151,11 ($C^{2,6}$) м.ү. кезінде көрінеді. Триазолтионды ядроның көміртекті атомдарын 149,51 (C^{7}) және 167,99 (C^{10}) м.ү. кезінде резонирледі. **6** қосылыстың құрылымы екі өлшемді (^{1}H-^{1}H) COSY және (^{1}H-^{13}C) HMQC ЯМР спектроскопия әдістерімен расталды. Молекуладағы бақыланатын корреляция 2-суретте көрсетілген.



a b

2 сурет – 6 қосылыстың (^{1}H-^{1}H) COSY (a) және (^{1}H-^{13}C) HMQC (b) корреляциясы

Қосылыстың ^{1}H-^{1}H COSY спектрлерінде көршілес H^{13}-H^{14} (4,06, 1,14 және 1,16, 4,06) этильді протондарының және көршілес $H^{2,6}$-$H^{3,5}$ пиридинді сақиналардың 8,74, 7,68 және 7,67, 8,75 координаттары бар кросс-пиктермен ароматты протондарының үш байланысы арқылы спин-спинді корреляциялары байқалады. Протондардың көміртегі атомдарымен бір байланыс арқылы гетероядролық өзара әрекеттесуі қосылыста болатын жұптар үшін: H^{14}-C^{14} (1,14, 13,92), H^{13}-C^{13} (4,06, 39,97), $H^{3,5}$-$C^{3,5}$ (7,67, 123,00) и $H^{2,6}$-$C^{2,6}$ (8,74, 151,12) ^{1}H-^{13}C HMQC спектроскопиясы көмегімен орнатылды.

Осылайша, 1,2,4-триазол негізіндегі биобелсенді қосылыстардың жаңа тобы мен потенциалды қатарына мүмкіндік ашатын аралық синтондар изоникотин қышқылының алкил(арил)- және циннамоил-тиосемикарбазиді болып табылады.

Тәжірибелік бөлім

^{1}H және ^{13}C ЯМР спектрлері (ДМСО-d_6) JNM-ECA Jeol 400 (тиісінше 399.78 және 100.53 МГц) спектрометрінде қалдық протондардың немесе дейтерирленген еріткіштің көміртегі атомдарының сигналдарына қатысты түсірілді. ИҚ спектрлер (КВг) Nicolet 5700 спектрометрде жазылды.

N-Аллил-2-изоникотиноилгидразинкарботиоамид (1). 20 мл этанолдағы 0.036 моль изоникотин қышқылының гидразиді ерітіндісіне араластыру кезінде 5 мл этанолда ерітілген 0.036 моль аллилизотиоцианат қосылды. Реакциялық қоспаны кері тоңазытқышпен $50^{0}C$ температурада 1 сағат бойы араластырылды. Реакцияның аяқталуын ЖҚХ бойынша бақыланды (ИПС:NH_3:H_2O, 7:2:1). Ерітіндіні суытып, түзілген тұнбаны сүзіп, суық этанолдың аз мөлшерін жуып, этилацетатпен қайта кристалдау арқылы тазаланды. Өнімнің шығымы 84 %, $T_{балқу}$ $220^{0}C$. ^{1}H ЯМР спектрі, δ, м.ү.(*J*, Гц): 4.07 с (2H, H^{14}), 4.99-5.12 м (2H, H^{16}), 5.75-5.81 м (1H, H^{15}), 7.78 д (2H, $H^{3,5}$, ^{3}J 5.5), 8.36 уш. с (1H, H^{13}), 8.75 д (2H, $H^{2,6}$, ^{3}J 5.5), 9.48 с (1H, H^{9}), 10.64 с (1H, H^{10}). ^{13}C ЯМР спектрі, δ_C , м.ү.: 46.46 (C^{14}), 115.80 (C^{16}), 122.21 ($C^{3,5}$), 135.43 (C^{15}), 140.07 (C^{4}), 150.70 ($C^{2,6}$), 165.00 (C^{7}), 182.17 (C^{11}).

N-Этил-2-изоникотиноилгидразинкарботиоамид (2) 88% шығымымен (этилацетат), $T_{балқу}$ 235^{0}С **(1)** қосылысқа ұқсас алынды. ЯМР ^{1}Н спектрі, δ, м.ү. (*J*, Гц): 1.02 т (3Н, H^{15}, ^3J 6.9), 3.41-3.45 м (2Н, H^{14}), 7.78 д (2Н, $H^{3, 5}$, ^3J 6.0), 8.72 д (2Н, H^2, 6, ^3J 6.0), 8.16 уш. с (1Н, H^{13}), 9.34 уш. с (1Н, H^9) және 10.60 уш. с (1Н, H^{10}). ЯМР ^{13}С спектрі, δ_C, м.д.: 15.00 (C^{15}), 39.08 (C^{14}), 122.19 ($C^{3, 5}$), 140.06 (C^4), 150.71 ($C^{2, 6}$), 164.95 (C^7) және 181.63 (C^{11}) м.д.

2-Изоникотиноил-N-фенилгидразинкарботиоамид (3) 94% шығымымен (этилацетат), $T_{балқу}$ 195^{0}С **(1)** қосылысқа ұқсас алынды. ЯМР ^{1}Н спектрі, δ, м.ү. (*J*, Гц): 7.14 т (1Н, H^{17}, ^3J 7.6), 7.31 т (2Н, $H^{16, 18}$, ^3J 7.6), 7.41 д (2Н, $H^{15, 18}$, ^3J 7.6), 7.83 д (2Н, $H^{3, 5}$, ^3J 6.1), 8.73 д (2Н, $H^{2, 6}$, ^3J 4.6), 9.80 уш. с (1Н, H^{10}), 9.85 уш. с (1Н, H^{13}) және 10.84 уш. с (1Н, H^9). ЯМР ^{13}С спектрі, δ_C, м.ү.: 122.23 ($C^{3, 5}$), 125.76 ($C^{15, 19}$), 128.62 ($C^{16, 17, 18}$), 139.65 (C^{14}), 140.14 (C^4), 150.73 ($C^{2, 6}$), 165.04 (C^7) және 170.89 (C^{11}) м.ү.

N-(2-Изоникотиноилгидразинкарботиоил)-3-фенилакриламид (4) 42% шығымымен (изопропил спирті), $T_{балқу}$ 230^{0}С **(1)** қосылысқа ұқсас алынды. ЯМР ^{1}Н спектрі, δ, м.ү. (*J*, Гц): 7.02 д (1Н, H^{16}, ^3J 15.9), 7.42-7.44 м (3Н, $H^{20, 21, 22}$), 7.60-7.62 м (2Н, $H^{19, 23}$), 7.75 д (1Н, H^{17}, ^3J 15.9), 7.78-7.79 м (2Н, $H^{3, 5}$), 8.75-8.76 м (2Н, $H^{2, 6}$), 11.42 уш. с (1Н, H^9), 11.75 уш. с (1Н, H^{13}), 12.24 уш. с (1Н, H^{10}). ЯМР ^{13}С спектрі, δ_C, м.ү.: 111.98 (C^{16}), 122.03 ($C^{3, 5}$), 128.82 ($C^{19, 23}$), 129.68 ($C^{20, 22}$), 131.39 (C^{21}), 134.54 (C^{18}), 139.74 (C^4), 145.34 (C^{17}), 150.95 ($C^{2, 6}$), 163.71 (C^7), 166.10 (C^{14}), 181.66 (C^{11}).

4-Аллил-3-(пиридин-4-ил)-1Н-1,2,4-триазол-5(4Н)–тион (5). 30 мл дистилденген суға 0.01 моль NaOH су-сілтілі ерітіндісіне 0.01 моль изоникотин қышқылының N-аллилтиосемикарбазидін **(1)** қосты. Реакциялық қоспаны 85^{0}С кезінде 2 сағат бойы қыздырылып, содан салқындатылғаннан кейін тұз қышқылымен рН 6-ға дейін бейтараптандырылды. Тұнбаны сүзіп, 2-пропанолдан қайта кристалданды. Өнімнің шығымы 80 %, $T_{балқу}$ 200^{0}С. ЯМР ^{1}Н спектрі, δ, м.ү. (*J*, Гц): 4.75-4.85 м (3Н, $H^{13, 15}$), 5.10 д (1Н, H^{15}, ^3J 10.5), 5.78-5.85 м (1Н, H^{14}), 7.66 д (2Н, $H^{3, 5}$, ^3J 5.0), 8.72 д (2Н, $H^{2, 6}$, ^3J 5.0). ЯМР ^{13}С спектрі, δ_C, м.д.: 46.52 (C^{13}), 117.81 (C^{15}), 122.68 ($C^{3, 5}$), 132.21 (C^{14}), 133.93 (C^4), 149.76 (C^7), 151.01 ($C^{2, 6}$), 168.72 (C^{10}).

4-Этил-3-(пиридин-4-ил)-1Н-1,2,4-триазол-5(4Н)–тион (6) (5) қосылысқа ұқсас алынды. Шығым 96 %, $T_{балқу}$ 225^{0}С (су). ^{1}Н ЯМР спектрі, δ, м.ү. (*J*, Гц): 1.14 т (3Н, H^{14}, ^3J 6.9), 4.06 к (2Н, H^{13}, ^3J 6.9), 7.68 д (2Н, $H^{3, 5}$, ^3J 6.0), 8.75 д (2Н, $H^{2, 6}$, ^3J 6.0). ^{13}С ЯМР спектрі, δ_C, м.ү.: 13.96 (C^{14}), 39.38 (C^{13}), 122.99 ($C^{3, 5}$), 134.08 (C^4), 149.51 (C^7), 151,11 ($C^{2, 6}$) және 167.99 (C^{10}).

4-Фенил-3-(пиридин-4-ил)-1,2,4-триазол-5(4Н)-тион (7) (5) қосылысқа ұқсас алынды. Шығым 60 %, $T_{балқу}$ 280^{0}С-тан жоғары (хлороформ). ЯМР ^{1}Н спектрі, δ, м.ү. (*J*, Гц): 7.19 д (2Н, H^{14}, 18, ^3J 6.1), 7.39 д (2Н, $H^{7, 11}$, ^3J 6.1), 7.48 уш. с (3Н, $H^{8, 9, 10}$), 8.52 д (2Н, $H^{15, 17}$, ^3J 4.6), 14.32 уш. с (1Н, H^3). ЯМР ^{13}С спектрі, δ_C, м.ү.: 122.43 ($C^{14, 18}$), 129.19 ($C^{7, 11}$), 130.05 ($C^{8, 10}$), 130.31 (C^9), 133.71 (C^6), 134.69 (C^{13}), 148.94 (C^5), 150.60 ($C^{15, 17}$) және 169.78 (C^2).

3-Фенил-(3-(пиридин-4-ил)-5-тиоксо-1Н-1,2,4-триазол-4(5Н)ил)проп-2-ен-1-он (8) (5) қосылысқа ұқсас алынды. Шығым 40 %, $T_{балқу}$ 280^{0}С-тан жоғары (этанол). ЯМР ^{1}Н спектрі, δ, м.д. (*J*, Гц): 6.50 д (1Н, H^{15}, ^3J 16.0), 6.92 д (2Н, $H^{3, 5}$, ^3J 5.0), 7.25-7.29 м (1Н, H^{20}), 7.35-7.37 м (1Н, H^{15}), 7.52-7.55 м (2Н, $H^{19, 21}$), 7.81-7.82 д (2Н, H^{18}, 22, ^3J 5.0), 8.67 д (2Н, $H^{2, 6}$, ^3J 5.9). 12.22 уш. с (1Н, H^9). ЯМР ^{13}С спектрі, δ_C, м.ү.: 119.26 (C^{15}), 120.02 ($C^{3, 5}$), 127.68 (C^{20}), 129.41 ($C^{19, 21}$), 130.71 (C^4), 133.52 ($C^{18, 22}$), 134.74 (C^{16}), 144.34 (C^{17}), 149.43 ($C^{2, 6}$), 151.09 (C^7), 168.27 (C^{13}), 171.68 (C^{10}).

Жұмыс ҚР Ғылым комитеті мен білім министрлігінің қаржылық қолдауымен орындалған (№ AP05131054 гранты).

Әдебиеттер

1 Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Zhivotova T.S., Satpayeva Zh.B., Akhmetova S.B., Kurmanbayeva Zh., Karipova G.K., Isayeva A.Zh. // Изв. НАН РК. Сер.хим. 2015. №1 (409). С.9-14.
2 Stepanchikova A. V., Lagunin A. A., Filimonov D. A. et al. // Cur. Med. Chem. 2003. N 10. P. 225–233. DOI**:** 10.2174/0929867033368510.
3 Anzali S., Barnickel G., Cezanne B. et al. // J. Med. Chem. 2001. Vol. 44. N 15. P. 2432–2437. DOI: 10.1021/jm0010670.
4 Овсепян Т.Р., Диланян Э.Р. // Армянский хим. жур. 1984. Т. 37. №4. С. 249-253.
5 Федоряк С.Д., Присяжнюк П.В., Сидорчук И.И. // Хим.-фарм. журн. 1982. № 1. С. 48-50.
6 Filz O.A., Poroikov V.V. // Russian Chemical Reviews. 2012. N.81 (2). P. 158-174. DOI**:** 10.1070/RC2012v081n02ABEH004222.
7 Mohamed M.S., Ali S.A., Abdelaziz D.H.A., Fathallah S.S. // BioMed Research International. 2014. Vol. 2014. P. 13.
8 Khalifa N.M., Al-Omar M.A. // International Journal of Molecular Sciences. 2014. Vol. 15. N 11. P. 20723–20735.
9 Yan S.L., Yang M.Y., Sun Z.H. et al. // Letters in Drug Design & Discovery. 2014. Vol. 11, N 7. P. 940–943.
10 Pasqualotto A.C., Tile K.O., Goldani L.Z. // CurrOpinInvestig Drugs. 2010. №11. P. 165-174.

Термодинамические свойства новых полифункциональных соединений на основе оксидов переходных (3d-, 4f-) металлов

Касенов Б.К.[1], Касенова Ш.Б.[1], Сагинтаева Ж.И.[1], Ермагамбет Б.Т.[2], Куанышбеков Е.Е.[1]

([1]Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ХМИ им. Ж. Абишева», г. Караганда, Казахстан, [2]Институт химии угля и технологии, г. Астана, Казахстан)

В статье представлены обобщающие результаты исследований по исследованию термодинамических свойств манганитов, манганито-ферритов, хромито-манганитов, купрато-манганитов, цинкато-манганитов, кобальто-купрато-манганитов, никелито-купрато-манганитов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов.

Ключевые слова: редкоземельный элемент, термодинамика, электрофизика, манганит, манганито-феррит, купрато-манганит, цинкато-манганит, кобальто(никелито)-купрато-манганит.

Огромный интерес у ученых вызвали открытия эффектов сверхпроводимости и гигантского магнитного сопротивления (ГМС) в купратах и манганитах редкоземельных элементов, допированных оксидами легких металлов.

Манганиты, обладая эффектами гигантского и колоссального магнитного сопротивления (КМС), могут использоваться в датчиках магнитного поля, считывающие головки для магнитной записи высокой плотности, датчиках перемещений температуры и др. [1]. Следует отметить, что ГМС привлек к себе большое внимание, поскольку он оказал значительное влияние на развитие магнитных запоминающих устройств, в частности, носителей на жестких дисках. С момента внедрения сенсоров ГМС-типа в качестве отечественных элементов приблизительно емкость памяти увеличилась примерно в 100 раз [2]. Кроме того, манганиты могут обладать полупроводниковыми, сегнетоэлектрическими, пара-, ферро-, антиферромагнитными свойствами. Среди манганитов со структурой перовскита уже найдены составы, КМС-эффект в которых достигает 10^4 и больше [3]. Технологические предложения таких соединений могут быть весьма разнообразны и эффективны. В частности, рассматривается возможность применения манганитов и в новой развивающейся ветви электроники – спинтронике, где спин электрона является носителем информации [4, 5]. Наряду с вышеизложенными, в последнее время также очень актуальным является получение новых соединений с гигантским значением диэлектрической проницаемости, что особенно важно для материалов, обладающих с более высокими значениями оперативной памяти [6].

В связи с вышеизложенными, в ряде стран ученые интенсивно занимаются вопросами синтеза и исследованиями физико-химических свойств манганитов. Наиболее часто применяемые – керамический и цитратные технологии синтеза. Получение манганитов по обычной керамической технологии широко используются для получения лабораторных образцов из-за простоты подготовки и стабильности компонентов на воздухе. Исходными реагентами для получения исследуемых соединений являются оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ), марганца, карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов. Несмотря на появление низкоплавких эвтектик в ходе синтеза, данный метод дает возможность получить достаточно однофазный продукт [7-10]. Цитратная технология получения манганитов заключается в растворении стехиометрических количеств исходных веществ в азотной кислоте, далее после добавления лимонной кислоты, образующиеся цитраты выпаривают при высоких температурах [8, 11-13]. В работе [10] проведен синтез манганита $Nd_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$. По синтезу и исследованию физических и электрофизических свойств манганитов имеется колоссальное число научно-исследовательских работ на ряд

которых указаны нами в монографии [14]. Следует отметить, что сведения об экспериментальных данных по термодинамическим свойствам манганитов, купратов РЗЭ, допированных оксидами щелочных и щелочноземельных металлов весьма ограничены [15-17].

Аналогично вышеуказанным, с целью получения новых полифункциональных соединений в течение ряда лет в Химико-металлургическом институте им. Ж.Абишева проводятся систематические исследования по синтезу и исследованию физико-химических свойств поликристаллических и наноразмерных манганитов, хромитов, ферритов, манганито-хромитов, феррито-манганитов, купрато-манганитов, кобальто-манганитов, никелито-манганитов, цинкато-манганитов кобальто-купрато-манганитов, никелито-купрато-манганитов и других аналогичных соединений.

По результатам исследований нами получены ряд охранных документов, опубликованы работы в международных научных журналах и данные освещены в монографиях. В данной работе представлены ряд обобщенных результатов исследований [14, 18-20].

Методом керамической технологии впервые синтезированы и исследованы физико-химические характеристики соединений манганитов составов $LnMe^{I}Mn_2O_5$, $LnMe^{II}Mn_2O_{5,5}$ (Ln – La, Nd, Ho, Er, Lu; Me^{I} – щелочные; Me^{II} – щелочноземельные металлы), $LnMe^{I}Me^{II}Mn_2O_6$ (Ln – La, Nd, Dy), $LnMe^{I}_3Me^{II}_3Mn_4O_{12}$ (Ln – La, Nd, Dy), $LnMe^{I}Cr_2O_5$ (Ln – La, Nd, Gd, Dy), $LnMe^{II}Cr_2O_{5,5}$ (Ln – La, Nd, Gd, Dy), $LnMe^{I}Me^{II}Cr_2O_6$ (Ln – La, Nd), $LnMe^{I}Fe_2O_5$ (Ln – La, Nd, Gd, Er), $LnMe^{II}Fe_2O_{5,5}$ (Ln – La, Nd, Yb, Gd, Er), хромито-манганитов $LaMe^{I}_3CrMnO_6$, $LaMe^{II}_3CrMnO_{7,5}$, манганито-ферритов $NdMe^{I}MnFeO_5$, $NdMe^{II}MnFeO_{5,5}$, наноразмерных хромитов $YbM^{I}Cr_2O_5$, $YbM^{II}Cr_2O_{5,5}$, наноразмерных купрато-манганитов $LnMe^{II}_2CuMnO_6$ (Ln – La, Nd), наноразмерных ферро-хромо-манганитов $LnMe^{I}FeCrMnO_{6,5}$, $LnMe^{II}_{0,5}FeCrMnO_{6,5}$ (Ln – La, Nd) и поликристаллических цинкато-манганитов $LnMe^{I}_2ZnMnO_5$ и $LnMe^{II}_2ZnMnO_6$ (Ln – La, Nd) и др.

В интервале 293-483 К исследованы электрофизические характеристики (емкость, диэлектрическая проницаемость, электросопротивление), которые показали, что все соединения обладают полупроводниковыми свойствами и ряд которых имеют гигантские значения диэлектрической проницаемости, что представляет их как перспективные материалы для микроконденсаторной технологии. На кривых зависимостей диэлектрической проницаемости и электросопротивления от температуры, аналогично зависимости теплоемкости от температуры выявлены фазовые переходы II-рода. Рассчитаны ширины запрещенной зоны исследуемых соединений.

Для физико-химического обоснования технологии получения и для прогнозирования ценных физико-химических свойств вышеуказанных соединений необходимо знание их термодинамических характеристик. В связи с этим методом динамической калориметрии на приборе ИТ-С-400 в интервале 298,15-673 К исследованы температурные зависимости теплоемкости, установлены температуры фазовых переходов II-рода (λ), выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости, рассчитаны функции $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ всех вышеуказанных классов соединений, рассчитаны их стандартные энтальпии образования. Следует отметить, что практически все соединения в исследуемых интервалах температур теплоемкости имеют λ-образные эффекты, относящиеся к фазовым переходам II-рода. Эти фазовые переходы, вероятно, связаны с эффектами Шоттки, катионными перераспределениями, появлением точек Кюри, Нееля, с изменениями магнитного сопротивления, диэлектрической проницаемости, электросопротивления и др.

В таблице приведены основные термодинамические характеристики ряда исследованных соединений [14, 18-26].

Таблица – Манганиты, манганито-ферриты, купрато-манганиты и цинкато-манганиты, кобальто(никелито)-купрато-манганиты с основными термодинамическими характеристиками

Соединение	$-\Delta_f H^0(298,15)$, кДж/моль	$C_p°(298,15)$, Дж/(моль·К)	$S^0(298,15)$, Дж/(моль·К)
1	2	3	4
$NdLiMgMn_2O_6$	3392,5	189±11	219±6
$NdLiCaMn_2O_6$	3460,1	328±18	234±7
$NdLiSrMn_2O_6$	3447,7	219±15	245±7
$NdLiBaMn_2O_6$	3412,3	264±20	255±9
$NdKCaMn_2O_6$	3520,3	197±10	267±8
$NdKSrMn_2O_6$	3502,7	228±16	278±8
$NdKBaMn_2O_6$	3463,2	224±12	288±9
$NdNaSrMn_2O_6$	3455,7	186±18	265±8
$NdNaBaMn_2O_6$	3417,7	223±9	276±8
$NdLiMnFeO_5$	–	190±18	183±5
$NdNaMnFeO_5$	–	196±19	203±6
$NdKMnFeO_5$	–	197±17	216±6
$NdMg_{1,5}MnFeO_6$	–	227±14	205±13
$NdCa_{1,5}MnFeO_6$	–	237±13	228±7
$NdSr_{1,5}MnFeO_6$	–	240±15	245±7
$NdBa_{1,5}MnFeO_6$	–	229±14	260±8
$LaMg_2CuMnO_6$	–	136±12	215±6
$LaCa_2CuMnO_6$	–	252±22	246±7
$LaSr_2CuMnO_6$	–	278±20	268±8
$LaBa_2CuMnO_6$	–	211±19	289±9
$NdMg_2CuMnO_6$	–	228±22	223±7
$NdCa_2CuMnO_6$	–	233±23	254±8
$NdSr_2CuMnO_6$	–	248±22	276±8
$NdBa_2CuMnO_6$	–	238±23	297±9
$LaMg_2ZnMnO_6$	3625,9	204±19	213±6
$LaCa_2ZnMnO_6$	3996,1	214±14	244±7
$LaSr_2ZnMnO_6$	4016,1	226±17	239±7
$LaBa_2ZnMnO_6$	3947,6	226±18	287±9
$NdMg_2ZnMnO_6$	3624,6	230±8	220±7
$NdCa_2ZnMnO_6$	3994,5	282±15	251±8
$NdSr_2ZnMnO_6$	4014,8	268±17	273±8
$NdBa_2ZnMnO_6$	3946,7	253±18	294±9
$LaLi_2NiCuMnO_6$	2935,3	247,6	239,4
$LaNa_2NiCuMnO_6$	2869,1	259,8	279,6
$LaK_2NiCuMnO_6$	2899,1	262,2	304,8
$LaMgNiCuMnO_6$	2379,1	228,4	226,9
$LaCaNiCuMnO_6$	3157,3	233,5	242,4
$LaSrNiCuMnO_6$	3208,2	235,5	253,4
$LaBaNiCuMnO_6$	3187,5	234,6	264,0
$LaLi_2CoCuMnO_6$	2934,3	252,2	248,4
$LaNa_2CoCuMnO_6$	2868,1	264,4	288,6

Продолжение таблицы

1	2	3	4
$LaK_2CoCuMnO_6$	2898,0	266,8	313,8
$LaMgCoCuMnO_6$	2378,7	233,0	235,9
$LaCaCoCuMnO_6$	3156,3	238,1	251,4
$LaSrCoCuMnO_6$	3207,1	240,1	262,4
$LaBaCoCuMnO_6$	3186,4	239,2	273,0

Стандартные энтальпии образования представленных в таблицах соединений рассчитаны по разработанной нами методике [14, 24-26], S^0(298,15) оценена методом ионных инкрементов [21]. Стандартные теплоемкости манганитов, манганито-ферритов, купрато-манганитов, цинкато-манганитов определены нами, как было указано выше, экспериментально [14, 18-20, 22, 23], а стандартные теплоемкости кобальто-купрато-манганитов и никелито-купрато-манганитов рассчитаны методом ионных инкрементов [25, 26].

Работа выполнена согласно договора, заключенного между КН МОН РК и Химико-металлургическим институтом им. Ж. Абишева по грантам (ИРН: AP05131317, AP05131333).

Источники

1 Третьяков Ю.Д., Брылёв О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2000, Т.45, №4. − С. 10-16.
2 Грюнберг П.А. От спиновых волн к гигантскому магнетосопротивлению и далее // Успехи физических наук. – 2008, Т.178, №12. − С. 1349-1358.
3 Rao C.N.R., Vanitha P.V., Cheetham A.K., Phase Separation in Metal Oxides // Chemistry: A European Journal. – 2003, Vol. 9. − P. 828-836.
4 Pallecchi J. Cuzzent – driven husteresis effects in manganite sprintronics devices // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2006, Vol. 74. − P. 014434-014436.
5 Valencia S., Konstantinovic Z., Schmitz D., Gaupp A., Balcells L. And Martinez B. Interfacial effects in manganite thin films with different capping layers of interest for spintronic applications // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2011, Vol. 84. − P. 024413-024418.
6 Ерин Ю. Найдено вещество с гигантским значением диэлектрической проницаемости // Химия и химики. – 2009, №1. − С. 16-22. http: //chemistryandchemists.narod.ru
7 Петухов С.Л., Владимиров Е.В., Слободин Б.В., Сурат Л.Л. Синтез и структура двухслойных манганитов на основе $Ca_3Mn_2O_7$ с одновременном замещением кальция на лантан и стронций // Журнал неорган. химии. – 2006, Т.51, №1. − С. 29-32.
8 Чупахина Т.И., Зайцева Н.А., Мелкозерова М.А., Гырдасова О.И., Базуев Г.В. Синтез и магнитные свойства нового сложного оксида $Sr_3ScMnO_{6,49}$ // Журнал неорган. химии. – 2005, Т.50, №3. − С. 362-366.
9 Чижина Н.В., Бобрышева Н.П., Михайлова М.В. Синтез твердых растворов $Ln_{0,67}Sr(Ca)_{0,33}MnO_3$−$LaAlO_3$ // Журнал общей химии. – 2000, Т.70, Вып.1. − С. 158-159.
10 Хороненкова С.В., Чеканова А.Е., Еремина Е.А. Синтез манганита $Nd_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ с использованием микроволновой и механохимической обработок // Вестник МГУ. Серия химия. – 2004, Т.45, №2. − С. 107-111.
11 Мелкозерова М.А., Базуев Г.В. Синтез и магнитные свойства квазиодномерных оксидов $Sr_4Co_{3-x}Mn_zO_9$ ($0 \le x \le 3$) // Журнал неорган. химии. – 2006, Т.51, №3. − С. 400-415.

12 Труханов А.В., Стёпин С.Г. Синтез нанокристаллического манганита $La_{0,5}Ba_{0,5}MnO_3$ модернизированным золь-гель методом // Материалы второй Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007». – Новосибирск, 2007. − С. 246.
13 Чупахина Т.И., Базуев Г.В., Заболоцная Е.В., Мелкозерова М.А. Синтез и магнитные свойства сложного оксида $La_{1,5}Sr_{1,5}CuMnO_{6,67}$ // Журнал неорган. химии. – 2011, Т.56, №8. − С. 1248-1252.
14 Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. Двойные и тройные манганиты, ферриты и хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Москва: Научный мир, 2017. – 416 с.
15 Леонидова Е.И., Марков А.А., Патракеев М.В., Леонидов И.А., Кожевников В.Л. Кислородная нестехиометрия и термодинамические свойства манганитов $Ca_{1x-y}Sr_xLa_yMnO_{3-\delta}$ // Журнал физ. химии. – 2011, Т.85, №3. − С. 405-410.
16 Ковба М.Л., Емелина А.Л., Батук М.М., Сорокина В.В. Термодинамические свойства несверхпроводящих купратов Ln_2CuO_4 (Ln = Nd, Sm, Eu), $Ho_2Cu_2O_5$ и Ln_2BaCuO_5 (Ln = Nd, Sm, Eu, Ho, Yb) // Журнал физ. химии. – 2011, Т.85, №9. − С. 1650-1656.
17 Чумилина Л.Г., Денисова Л.Т., Денисов В.М. Теплоемкость купратов $Ln_2Cu_2O_5$ (Ln = Tb – Lu) // Физика твердого тела. – 2014, Т.56, Вып.7. − С. 1436-1438.
18 Kasenov B.K., Davrenbekov S.Zh., Mustafin E.S. and etc. Synthesis and X-Ray Diffraction Study of New Nanostructured Manganite Ferrites $NdM^{II}_{1,5}MnFeO_6$ (M^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2013, Vol. 58, No. 5. − P. 570-573.
19 Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I. and etc. Heat Capacity and Thermodynamic Functions of New Nanostructured Cuprate–Manganite $NdCa_2CuMnO_6$ // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014, Vol. 88, No. 10. − P. 1802-1805.
20 Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. Манганиты редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов – перспективные полифункциональные материалы. − Материалы 2-ой Международной Российско-Казахстанской научно-практической школы-конференции «Химические технологии функциональных материалов». 26-27 мая 2016 г., Алматы. КазНУ им. аль-Фараби. – Алматы: Изд. «Қазақ университеті», 2016. − С. 12-17.
21 Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик. − Прямые и обратные задачи химической термодинамики: Сб. тр. – Новосибирск: Наука, 1987. − С. 108-123.
22 Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. Новые материалы на основе оксидов s-, d- и f- элементов. – Караганда: ТОО «Litera», 2017. – 117 с.
23 Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I. and etc. Heat Capacity and Thermodynamic Function of Nanostructured Manganese Ferrites of Composition $NdMe_{1,5}MnFeO_6$ (Me − Mg, Ca, Sr, Ba) in the Temperature Range from 298,15-673 K // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2015, Vol. 89, No. 4. − P. 586-591.
24 Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I. and etc. Physical properties of manganites. − Karaganda: LPP «Litera», 2017. − 123 p.
25 Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. Оценка термодинамических характеристик никелито(кобальто)-купрато-манганитов $LaMe^{I}_2Ni(Co)CuMnO_6$ и $LaMe^{II}Ni(Co)CuMnO_6$ (Me^{I} – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) // Химический журнал Казахстана. – 2019, №1. – С. 149-156.
26 Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. Оценка стандартных термодинамических свойств никелито(кобальто)-купрато-манганитов составов // Восьмая Международная научн. конф. «Химическая термодинамика и кинетика». – Тверь: ТГУ, 2018. − С. 157-158.

Проблемы загрязнения водных ресурсов Восточного Казахстана промышленными отходами

Квасов А.И., Сагынганова И.К.
(ВКГТУ, г. Усть-Каменогорск, Казахстан)

Статья посвящена проблемам увеличения экологические рисков, связанных с интенсификацией производства в ведущих отраслях промышленности, и как следствие, роста отходов горно-металлургического производства Казахстана. На примере Восточно-Казахстанского региона приведены данные, показывающие последствия загрязнения поверхностных и подземных вод отходами ведущих металлургических предприятий, и как следствие, ухудшения качества водных ресурсов. Приведены рекомендации для совершенствования существующей системы мониторинга речного стока для обеспечения более полного учета масс загрязняющих компонентов локальных сбросов в водоемы конкретными источниками загрязнения. Установлено, что самое высокое загрязнение поверхностных вод наблюдается в районах добычи и обогащения полиметаллических руд, а также определены промежуточные природные источники загрязнения: в виде грунтовых вод водоносных горизонтов под промышленными предприятиями.

Ключевые слова: цветная металлургия, экопроектирование, реки, экологизация, предприятия горно-металлургического комплекса, природные водоемы, мониторинг речного стока, полиметаллические руды, загрязнения цинком и медью, утилизация твердых, жидких и других промышленных отходов.

Опыт последних десятилетий свидетельствует об увеличении числа природных и антропогенных катастроф, несущих серьезные экологические и социально-экономические последствия. Предпосылкой к возникновению катастроф являются экологические риски, связанные с наличием опасных природных и антропогенных факторов. Определение основных экологических рисков, оказывающих влияние на экономику Казахстана, дает возможность разработки и проведения более эффективной государственной политики в области экологизации экономики, производства, развитию природосберегающих технологий, особенно в ведущих отраслях промышленности. Это актуально еще и потому, что республика, претворяя в жизнь «Стратегию 2030», «Концепцию перехода к устойчивому развитию на 2007-2024гг.» ставит целью долгосрочной экологической стратегии - создание экологически безопасной, благоприятной среды обитания.

По данным Центра охраны здоровья и экопроектирования, потери Казахстана составляют 70,8 доллара США на каждого жителя в год. Это означает, что негативный эффект для здоровья населения Казахстана от загрязнения атмосферного воздуха составляет не менее 1,9 миллиарда в год. Становится очевидным, что остро проявляется проблема оценки заболеваемости населения от качества окружающей среды. Изучение состояния здоровья населения и факторов, влияющих на продолжительность жизни, крайне актуально.

Суммарные запасы отходов горно-металлургического производства цветных, редких, благородных и радиоактивных металлов Казахстана уже сопоставимы с запасами соответствующих достаточно крупных месторождений. В общей массе отходов 6 миллиарда тонн составляют токсичные продукты, которые являются источниками загрязнения земель, поверхностных и подземных вод, воздушного бассейна. Основные объемы токсичных промышленных твердых отходов накоплены на предприятиях цветной металлургии - свыше 5,2 миллиарда тонн, из них на Восточно-Казахстанскую область приходится - 25,7 %. [1].

Республика Казахстан располагает значительными водными ресурсами. Водный баланс осложнен сбросом в водоемы общественного пользования недостаточно

очищенных сточных вод производственными предприятиями. Восточно-Казахстанская область (ВКО) в силу сложившегося социально-экономического развития является одним из наиболее неблагополучных регионов республики по состоянию окружающей среды. Решение проблемы загрязнения поверхностных вод является одной из приоритетных задач охраны окружающей среды в ВКО. В условиях Восточно-Казахстанского региона с интенсификацией промышленности особенно четко обозначились проблемы, связанные с загрязнением поверхностных и подземных вод. Сохраняется угроза не только количественного истощения природных вод, но и широкомасштабного ухудшения их качества, не позволяющая полноценно использовать имеющиеся водные ресурсы.

Эта проблема касается и Усть-Каменогорского промышленного узла – одного из крупнейших центров цветной металлургии Казахстана. В связи с этим защита природных водоемов от загрязнений сточными водами промышленных отходов приобрела особое значение.

По данным мониторинга, проводимого РГП «Казгидромет», реки Восточного Казахстана - самые загрязненные в республике. Самое высокое загрязнение поверхностных вод наблюдается в районах добычи и обогащения полиметаллических руд. Река Иртыш является водоемом высшего порядка и местным базисом эрозии. Наиболее неблагоприятная обстановка в бассейне реки Иртыш, где экстремально высокие уровни загрязнения цинком и медью рек Глубочанки, Красноярки, Брексы, Ульбы, Бухтармы. В области в результате отработки полиметаллических месторождений открытым способом в 40-50 гг. прошлого столетия забалансовые руды и вскрышные породы складировались в поймах рек без противофильтрационных экранов. Атмосферная влага, накапливающаяся в теле отвала, превращается в насыщенную металлами серную кислоту и с дренажными водами отвала попадает в грунтовые воды, ручьи и реки. Так, случаи высокого загрязнения (ВЗ) и экстремально высокого загрязнения (ЭВЗ) зарегистрированы в реках Брекса, Тихая, Ульба, каждая из которых последовательно впадает друг в друга и обусловлена историческими загрязнениями. Загрязнение реки Брекса связано с интенсивным загрязнением ручья Мартынов ключ (впадает в р. Брекса) дренажными водами породного отвала Шубинского рудника. Далее Брекса впадает в р.Тихая, где происходит разбавление. И загрязнение цинком р. Брекса с 191,6 ПДК ЭВЗ снижается до 17,4 ПДК, далее ниже по течению - до 12 ПДК [2].

Случаи высокого загрязнения р.Ульба цинком, марганцем также связаны с процессами выщелачивания токсичных элементов из-под отвала № 2 Тишинского рудника. Отсыпка отвала № 2 Тишинского рудника производилась в период с 1967 по 1977 год без специальной подготовки основания на галечно-вылунные отложения долины реки Ульба. Оставшиеся бесхозными рудники, шахты, штольни в Лениногорской котловине (рудник Чекмарь и др.) также являются источниками загрязнения рек тяжелыми металлами. В период снеготаяния поверхностный сток ливневых талых вод попадает в ближайшие ручьи, а далее – в реки, неся с собой значительную массу тяжелых металлов, накопившихся за зимний период в снеге за счет осаждения из аэрогенных потоков загрязнений от предприятий цветной металлургии, ТЭЦ и транспорта промышленных центров области. Особенно весом вклад Усть-Каменогорск-Глубоковского, Лениногорского и Зыряновского промузлов [2].

Водные ресурсы ВКО испытывают интенсивную нагрузку по загрязнению токсичными компонентами промышленных предприятий горнодобывающей отрасли.

Эти предприятия расположены в зоне наиболее густой речной сети. Особо опасными являются отвалы, продукто- и хвостохранилища действующих, а также неконтролируемых брошенных и законсервированных производств. Влияние их на загрязнение природной среды, особенно на гидросферу, является явно превалирующим. Современные накопители промстоков (например хвостохранилища обогатительных

фабрик) представляют собой сложный комплекс гидротехнических сооружений, включающих системы гидротранспорта и гидроукладки промышленных отходов, осветления и отвода воды, а также системы оборотного водоснабжения, противофильтрационных устройств и т.п. Кроме отмеченных выше антропогенных путей загрязнения водотоков, существуют промежуточные природные источники загрязнения: в виде грунтовых вод водоносных горизонтов под промышленными предприятиями; с расположенными в зоне аэрации вторичными ореолами рассеивания рудных веществ погребенных минерализованных зон и месторождений. В обоих случаях потоки грунтовых и аллювиальных вод, наряду с ручейковым стоком, являются ведущими системами транспортировки растворимых форм рудных компонентов к ближайшему водотоку - местному базису эрозии либо к местам выклинки напорных вод. Перечень компонентов в порядке степени опасности: Hg, Tl, Be (I группа – чрезвычайно опасные); Cd, Se, Pb, Li, Ba, Bi, W, As, Ag, Sb, Nb, Sm, Co, Te (II группа – высокоопасные); V, Fe, Cu, Zn, Ni, Eu (III группа –опасные) [3]. Как правило, они сопровождаются загрязнением вод нефтепродуктами и соединениями группы азота.

Существенным источником загрязнения водоемов в городах являются городские очистные сооружения. Очистные сооружения городов Усть-Каменогорска и Семей перегружены. Имеет место тепловое загрязнение рек за счет сбросов промышленных предприятий и ГЭС. До сих пор, теперь уже преимущественно на генном уровне, проявляются последствия радионуклеидного загрязнения природных сред, обусловленные последствиями тридцатилетних испытаний на Семипалатинском ядерном полигоне [4]. Аэрогенные потоки продуктов ядерного распада «накрыли» территорию по существу всего бассейна Верхнего Иртыша, особенно его восточной приполигонной части.

Ограниченная «подпитка» потока металлами редкометалльного комплекса обеспечивается за счет антропогенного загрязнения Иртыша на отрезке УК ГЭС - Стрелка. Этот отрезок является частью ослабленного потока загрязнения Усть-Каменогорского водохранилища от Огневского рудника, дополнительно загрязненного неорганизованными стоками ЖКХ и предприятий юго-восточной части городской агломерации Усть-Каменогорска (конденсаторный завод, речной порт и др.). Тесная гидравлическая связь загрязненного руслового и подруслового стоков приводит к ограниченному, участками - повышенному загрязнению подземных вод, отбираемых прирусловыми аллювиальными водозаборами Усть-Каменогорска, Черемшанки, Тарханки и других приречных населенных пунктов. Источниками загрязнения потока тяжелыми металлами в Лениногорской котловине являются: - дренажные воды отвалов и шахтные воды Шубинского, Риддер-Сокольного и Тишинского рудников; - дренажные воды клинкера, шлаков и кеков свинцового и цинкового заводов; - дренажные воды Чашинского, Таловского хвостохранилищ и установки нейтрализации нетоварной серной кислоты. В черте города Усть-Каменогорска загрязнению реки Ульба способствует «подпитка» дренажными водами накопителей ТМК, стоками машиностроительного завода по реке Маховка, отвальными полями УМЗ, накопителями отходов неработавшего конденсаторного завода, объединенным сбросом УМЗ, МК АО «Казцинк», опытного завода ВНИИцветмет, а также подтоками загрязненных грунтовых вод от перечисленных выше и более мелких предприятий восточной и северной промзон города. Последующая «подпитка» потока реки Иртыш токсичными металлами происходит за счет разгрузки в него вплоть до створа с. Прапорщиково грунтовых и аллювиальных вод междуречья Ульба-Иртыш, загрязненных предприятиями северной промзоны. Подземные воды от накопителей УМЗ и ТМК существенно загрязнены таллием. Содержание бериллия, урана, фтора в поверхностных водах ниже существующих предельно-допустимых концентраций (ПДК) [2].

Ниже по течению дополнительная подпитка потока реки тяжелыми металлами происходит за счет сброса притоков рек Иртыш, Глубочанка и Красноярка, дренирующих вод промзоны рудников Березовский, Белоусовский и Иртышский. На акватории северной части Бухтарминского водохранилища уровни загрязнения воды и донных осадков относятся к классу повышенного загрязнения. Бериллий, таллий, ниобий, тантал в донных осадках Аюдинского залива сопряжены с потоком очень высокого загрязнения реки Аюда, впадающей в водохранилище у дома отдыха «Аюда». В верховьях этой реки расположено крупное хвостохранилище Белогорского рудника [4]. Дополнительным источником загрязнения донных осадков левобережья этой части водохранилища токсичными компонентами редкометалльного комплекса являются зоны соответствующей рассеянной минерализации, связанные с кислыми литиеносными гранитами Калбинского комплекса. Загрязнение водотока низовий реки Бухтарма обусловлено деятельностью Зыряновского комбината АО «Казцинк». Загрязнение шахтных вод действующих рудников и дренажных вод их отвалов отвечает классу от очень высокого до критического [4]. Высокая и очень высокая загрязненность рек наиболее освоенных и заселенных частей области и использование для питьевого водоснабжения прирусловых аллювиальных водозаборов делают актуальными вопросы взаимодействия поверхностного и подземного стока рек.

Поэтому необходимы прямые экспериментальные оценки фактических скоростей движения аллювиального подземного потока воды, то есть оценки времени добегания чрезвычайно загрязненных порций воды до водотока на участке разгрузки в него подземного аллювиального стока от источников возможных аварийных кризисных ситуаций на промышленных площадках города. На 60-65 % оценка эффективной интенсивности загрязнения подземных вод обусловлена гидрохимическим воздействием отвалов клинкера, на 30 % - накопителя мышьяковых шламов (кеков). На долю токсичных компонентов, выщелачивающихся дренажными водами терриконов шлаков, отвалов ОСЗ, вторично загрязненных подстилающих суглинков и золоотвала №1 УКТЭЦ приходится до 5 %. При существующей технологии хранения отвальных продуктов продолжительность загрязнения подземных и поверхностных вод этой части бассейна Верхнего Иртыша необозримо велика. Грунтовый сток является и агентом загрязнения рек токсичными компонентами органического происхождения. Наиболее показательным в этом плане является участок реки Иртыш ниже города Семей, где максимум гидробиологических показателей загрязнения смещен вниз по течению в силу наличия грунтового стока с полей фильтрации птицефабрики, свинокомплекса и с заброшенных полей орошаемого земледелия левобережья. Из-за поступления в протоку загрязненной ливневки, малой проточности и неоптимальной конфигурации спланированной береговой линии и профиля дна, водоток интенсивно зарастает, а уровень загрязнения воды по гидробиотическим показателям на класс ниже, чем в прилегающем форватере Иртыша. Надежным индикатором существенного загрязнения воды в Пионерской протоке является наличие уродливых форм водорослей, встречающихся только на наиболее загрязненных участках рек Ульба и Иртыш. Выпуски загрязненных сточных вод в Пионерскую протоку приводят к тому, что качество воды, подаваемой в городскую водопроводную сеть, в ряде случаев находится на грани ПДК [2]. Очевидная ограниченность аналитических определений все же позволяет выявить общие масштабы массопереноса и высказать предположения о вероятном механизме очищения поверхностного стока реки, обуславливающем снижение уровней концентрации подавляющего большинства токсичных компонентов в воде вниз по течению. Главная цель изложенных ниже рекомендаций – коррекция действующей системы мониторинга речного стока для обеспечения возможно более полного учета масс загрязняющих компонентов локальных сбросов в водоемы области конкретными источниками загрязнения. Тем самым может быть создана информационная база обоснования существенно более полного возмещения

предприятиями-загрязнителями ущерба водным ресурсам Восточного Казахстана и территории, использующей водный сток Верхнего Иртыша.

Для достижения этой цели рекомендуем выполнить следующие условия:

1. Модернизировать существующие и создать новые гидро- и водомерные посты.
2. Обеспечить необходимым оборудованием научно-исследовательские лаборатории.
3. Повысить уровень квалифицированных инженерных кадров для прогнозирования, исследования, планирования, строительства и эксплуатации систем обеспечения качественного сбора и очистки сточных вод в природных водоемах.
4. Организовать бессточные, малоотходные и безотходные производства с утилизацией твердых, жидких и других промышленных отходов.

Источники

1 Articlekz.com - образовательный проект/ Н.С. Баимбетов, Б.Ш. Идирисова. Проблемы экологической безопасности Республики Казахстан. – Алматы»: журнал «Вестник КазНУ», 2012 г.

2 Сергийко Ю.А. и др. Мониторинг природных и сточных вод реки Иртыш: Отчет о ISSN 1561-4212. «ВЕСТНИК ВКГТУ» № 3, 2008. ЭКОЛОГИЯ 115 НИР. - Усть-Каменогорск, 2001.

3 Санитарные правила и нормы СанПиН РК 3.01.067.97. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.

4 Линева Л.А. Физико-географические условия / Л.А. Линева, С.В. Андронова // Экология Восточного Казахстана. Проблемы и решения: Сб. науч. работ. - Усть-Каменогорск: ВКГУ, 1999.

Сызықтық асинхронды қозғалтқыштарды ағымды циклді көліктерде қолданылу мүмкінділігі

Куанышбаев А.Б., Молдабаев Б.Г.
(Қарағанды мемлекеттік техникалық университетінің, Қарағанды, Қазақстан)

Мақалада пластиналы конвейерлердің экономиканың түрлі салаларында қазіргі жай-күйі және қолдану тәжірибесі сипатталған, трассаларда күрделі жағдайда конвейерлердің техникалық-экономикалық қолдану негіздемесі, техникалық-экономикалық деңгейін анықтау әдістемелері және көліктік машиналарды салыстыру арқылы бағалау есебі.

Кілт сөздер: өндіріс көлігі, пластиналы конвейерлер, техникалық-экономикалық деңгейін анықтау әдістемелері.

Тау-кен өнеркәсібінің маңызды міндеттері еңбек өнімділігін үнемі арттыруда, өндірудің өзіндік құнын төмендетуде және тау-кен жұмыстарын жүргізудің қауіпсіз жағдайларын жасауда елдің экономикалық дамуын сенімді қамтамасыз ету болып табылады.

Қазіргі уақытта ҚР мен ТМД-дағы көмір, кен және кенсіз орындарының жұмыс істеп тұрған карьерлері терең санатқа (300 м астам) ауысады. Бұл ретте карьерлер тереңдігінің артуынан технологиялық автокөлікті пайдалану жағдайы едәуір өзгерді. Тәжірибе көрсеткендей, тау-кен жұмыстарының 100 м төмендеуінде тасымалдаудың өзіндік құны 1,4-1,5 есе өседі, бұл тау-кен массасын тасымалдауға жұмсалатын үлестік шығындарды азайту мүмкіндігін іздестіруді талап етеді. Қазіргі уақытта автокөлікке экономикалық негізделген балама жоқ, бұл оның тиімділігімен түсіндіріледі, алайда дәл осы автокөлік терең карьерлер атмосферасының нормативтен тыс ластануының негізгі көзі болып табылады [1]. Сонымен қатар, пайдаланылған газдар ауа райы қолайсыз күндерде трассада көрінуді нашарлатады, әсіресе қыста түтін пайда болады және жабдықтың жұмысы ішінара немесе толық тоқтатылады. Карьерлік кеңістіктің газдануына байланысты терең карьерлерде тұрып қалу ұзақтығы жылына 1000 сағаттан асады. Карьерлерді тереңдете отырып, бірқатар жағдайларда кен массасын жер бетіне жеткізудің қолданылатын тәсілдерін қайта қарау талап етіледі, өйткені қолданылатын көлік түрлері карьерлердің қажетті өнімділігін қамтамасыз ете алмайды. Терең карьерлерде жер қойнауын игеруге қойылатын қазіргі заманғы талаптардың кеңеюі мен қатаңдауына байланысты қазіргі заманғы көлік техникасын, оның ішінде тау-кен массасын көлбеу көтеру құралдарын пайдалана отырып, технологиялық көлік жүйелерін қайта құру қажеттілігі туындап отыр.

Отандық және шетелдік кәсіпорындардағы конвейерлердің әртүрлі түрлерін пайдалану тәжірибесі ірі абразивті кесектері бар тау-кен массасын тиеу және тасымалдау кезінде конвейерлердің жұмыс органдары (таспа, көтергіш төсемнің пластиналары) елеулі динамикалық жүктемелердің әсерінен тез істен шығады. Конвейерлерге тиеу пункттеріндегі динамикалық жүктемелер аса қауіпті болып табылады, өйткені бұл жерде құлаудың едәуір биіктігіне (0,5... 1 м) және тиеу құрылғыларының конструкциясымен байланысты конвейер элементтерінің зақымдануын тудырады.

Ірі кесекті тау-кен массасын тасымалдауға арналған арнайы конвейерлер элементтерінің негізгі беріктілік параметрлерін анықтау кезінде соққы жүктемелерін есепке алу үшін олардың шамасын, пайда болу шарттарын және конвейердің маңызды жаймаларына және басқа да элементтеріне әсер ету сипатын, сондай-ақ оның беріктігі мен ұзақ мерзімділігіне әсер ету дәрежесін білу қажет. Ірі кесекті кен массасын

конвейерлермен тасымалдау мүмкіндігі жүк тасушы төсемнің ені мен қаттылығының тиісті ұлғаюымен, жүріс роликтерінің күшеюімен қамтамасыз етілуі мүмкін.

Кенептің енін 1... 1,4 м дейін ұлғайту орынды болып табылады, сонымен қатар кенептің қозғалыс жылдамдығының біршама ұлғаюы (1,2... 1,4 м/с дейін). Алайда, кенептің қозғалыс жылдамдығының артуымен конвейерді іске қосу жағдайлары нашарлайды.Шеттік жетектері бар конвейерлерді пайдалану тәжірибесі, тіпті 1 м/с жылдамдығы кезінде де үлкен ұзындықта оларды іске қосу қиын екенін көрсетеді және автоматты тарту құрылғысының көмегімен жүзеге асырылады. Сондықтан конвейердегі жетектер саны көп болған кезде кенептің қозғалыс жылдамдығын арттыру конвейерді іске қосу процесін баяу созатын автоматтандырылған реттелетін жетек кезінде ғана мүмкін болады. Осыған байланысты конвейерлерді іске қосудың оңтайлы шарттарын қамтамасыз ету үшін конвейердің электржетегі жүйесін таңдау талаптарын және оны басқару тәсілдерін дұрыс анықтау қажет [2].

Абразивті тау-кен массасын тасымалдау кезінде тартқыш-тасымалдаушы орган және конвейердің жетекті жұлдызшасы әсіресе жылдам түрде тозады. Сондықтан ашық тау-кен жұмыстарын пайдаланудың ерекше жағдайларында конвейердің негізгі элементтерінің тозу қарқындылығын анықтау өзекті міндет болып табылады. Мұндай зерттеулердің соңғы мақсаты қызмет мерзімін анықтау, сондай-ақ тозуға төзімді материалдардан конвейер элементтерін дайындау және олардың қызмет ету мерзімін арттыратын іс-шаралар бойынша ұсыныстар әзірлеу болып табылады

Отандық және шетелдік карьерлерде циклдік-ағынды технологияны қолдануды талдау қазіргі уақытта тасымалдаушы машиналардың, кешендер мен жүйелердің жаңа, перспективалық схемаларын іздеу міндеті тұрғанын көрсетеді. Көліктің ағынды құралдарының көптеген схемалары мен конструктивтік шешімдері олардың дамуы ірі кесекті тау пародасын тасымалдау, көлік трассаларының қисық сызықтары және т. б. бірқатар ерекше қиындықтарды еңсерумен байланысты Ашық тау – кен әзірлемелерін пайдаланудың күрделі шарттарын неғұрлым толық қанағаттандыратын жұмысқа қабілетті конструкцияларды іздеу сатысында тұрғанын куәландырады.

Аталған талаптарға жауап беретін циклдік-ағынды технология жүйесінде конвейерлерді құру және енгізу тиімділігі жоғары конвейерлік көлікті қолдану саласын айтарлықтай кеңейтуге мүмкіндік береді, елдің кен мен көмір орындарының тұтас қатарын игеруге ықпалы бар және айтарлықтай экономикалық әсер етеді [2].

Осыған байланысты ашық тау-кен жұмыстары үшін желілік жетегі бар еңіс конвейерді қолдану саласындағы мәселелер осы бағыттың ғылыми негіздерін жан-жақты зерттеуді және құруды талап етеді

Осылайша, карьерлердің маңызды мәселелерінің бірі тасымалдау және экологиялық жағдайды жақсарту шығындарын азайту болып табылады, сондықтан тақырыптың өзектілігі күмән тудырмайды.

Кейбір жағдайларда конвейерлік көлікті әзірлеу кезінде желілік асинхронды қозғалтқыштар (ЖАҚ) негізінде тартымдық электр жетегін қолдану орынды болып табылады. Көпмақсатты бағыттағы қозғалтқыштардың, оларды түрлі механизмдердің жетектеріне еңгізу үшін сериялық шығарылатын ЖАҚ индукторлары мысал ретінде болып табылады. "Technika" поляк фирмасы шығаратын SL сериялы мұндай жетектер нақты жетекке арнайы дайындалған немесе жұмыс денесімен біріктірілген қайталама элементпен жұмыс істеуге арналған.

Қозғалтқыш параметрлерін және басқару заңдарын ұтымды таңдау кезінде сызықтық электр жетегі айналмалы іс-қимыл қозғалтқышының базасында орындалған классикалық қозғалтқыштың алдында кейбір артықшылықтарға ие болады. Бұл, ең алдымен, жолдың еңіс жылдамдығы мен бұрыштары бойынша шектеулерді алып тастауға болады, өйткені жетекші доңғалақтар керек болмайды, жетектің көлік жүйесіне неғұрлым үйлесімді қосылуы, тартымдық күштің жолдың немесе экипаждың ұзындығы бойынша бөлінуі, бірқатар жағдайларда қуат шығынын қайталама элементте

пайдалану пайдалы. Сонымен бірге мұндай жетекті қолдану желілік асинхронды қозғалтқыштың кемшіліктерімен байланысты бірқатар ерекшеліктерді өзімен бірге алып жүреді: шеттік және қалыңдық әсерлердің болуы, жоғары магнитті емес саңылау, теңдеусіз қалыпты күштің пайда болуы.

Желілік асинхронды қозғалтқыш (ЖАҚ) негізінде көлік жүйелері үшін электр жетегін зерттеу кезінде конструкциялық өзгерістер мен жұмыс режимдерінің тартымдық күштерге әсерін талдау аса өзекті міндет болып табылады. Бұл ретте мұндай талдаудың қажеттілігі қозғалтқышты жобалау кезінде де, пайдалану барысында да (жұмыс режимін өзгерту, электржетектің және т.б. элементтеріне өзгерістер енгізу кезінде) туындауы мүмкін. Мысалы, көлік жүйелерін жобалау кезінде тартқыш қозғалтқыштардың геометриялық өлшемдеріне жиі қатаң талаптар қойылады. Нәтижесінде қозғалтқыш қозғалысты бастау үшін қамтамасыз етілуге тиіс жылдамдықтардың берілген интервалында қажетті тарту күшін дамытпауы мүмкін. Бұл проблеманы шешудің кез келген тәсілі кезінде қозғалтқыш параметрлерінің тартымдық күштеріне әсерін зерттеу қажет. Мұндай проблемалар тек көлік жүйелерінде ғана емес, бірқатар жағдайларда ЖАҚ жекелеген тораптарының параметрлеріне енгізілетін өзгерістер ауқымын анықтау және шектеу қажет.

Пайдаланылатын ораманың түрі, оны паздарға салу схемасы, пазаларда қосымша орамдарды пайдалану, екінші элемент енінің және белсенді қабаттың қалыңдығының мен қасиеттерінің өзгеруі, немесе орамалардың қөректендіру параметрлерін іріктеу сияқты конструктивтік элементтердің параметрлерін өзгерту кезінде желілік қозғалтқыштың сипаттамаларын зерттеумен қатар, қозғалтқыштың сипаттамаларына екінші элементтегі (ЕЭ) технологиялық ажыраулардың әсерін бағалау қажет. Қозғалыс кезінде туындайтын қозғалтқыштың ЕЭ-ға қатысты ауытқуларын, тасымалдаушы органның тіректерін бағыттайтын қалыпты күштің болуын ескеру, сондай-ақ жұмыс режимін таңдау немесе жобалау сатысында конструкцияны өзгерту арқылы тартылу күштерін азайтудың ықтимал тәсілдерін айқындау қажет .

Бірақ мұндай зерттеулер сызықтық асинхронды қозғалтқыштардың айналмалы электр машиналарынан электромагниттік процестердің өту сипаты ерекшеленуімен күрделенеді. Негізгі айырмашылықтар мыналардан тұрады: жиектік әсерлер бар; индуктор және ЖАҚ екінші элементі, әдетте, қысқа мерзімді және қайталап-қысқа мерзімді режимдерде жұмыс істейді; күш қайталама элементтің ұзындығы бойынша біркелкі емес болып бөлінеді (ЕЭ).

Бұл ретте айналмалы әсерлердің жетектерінде қолданылатын белгілі есептеу әдістерін қолдану дұрыс емес болып табылады, өйткені олар желілік машиналар үшін орындалмайтын және дәл емес нәтижелерге әкелетін бірқатар жорамалдарға негізделген.

Осылайша, ЖАҚ-тың көрсетілген ерекшеліктерін ескеретін және сызықтық асинхронды қозғалтқыштарда тартымдық күштерді зерттеуді жүргізуді қамтамасыз ететін математикалық модельдерді әзірлеу өзекті болып табылады.

Әдебиеттер

1 Сагинов А.С., Данияров А.Н., Акашев З.Т. Основы проектирования и расчета пластинчатых карьерных конвейеров. / Алматы, 1984. – 328 с.
2 Малыбаев С.К. Специальные виды промышленного транспорта. (Пластинчатые конвейеры. Основы теории и расчета параметров). Монография / Караганда, 2000. – 156 с.

Изучение каротиноидов плодов растения *Crataegus orientalis* методом флюидной CO_2 – экстракции

Литвиненко Ю.А., Кусаинова К.М., Ихсанов Е.С., Сейтимова Г.А., Бурашева Г.Ш.
(Казахский национальный университет имени аль-Фараби
Центр физико-химических методов анализа, г. Алматы, Казахстан)

В докладе представлены результаты качественного и количественного исследования экстракта, полученного методом сверхкритической флюидной экстракции углекислым газом из плодов растения *Crataegus orientalis*.
Проведено исследование экстракта, извлеченного методом сверхкритической флюидной экстракции, углекислым газом.
Выбран режим проведения экстракции, а именно: при сравнительно невысоком давлении в 170 бар и невысокой температуре в 40°С, скорость потока углекислоты 80 мг/мин.
В результате изучения полученного экстракта методом хромато-масс спектрометрии был идентифицирован их качественный и количественный состав.
В изучаемом экстракте установлено содержание значительного количества каротиноидов, в частности, ликопина и ликопена, помимо этого методом планарной хроматографии были идентифицированы аминокислоты, флавоноиды, дубильные вещества и углеводы.
Для более полного исследования химического состава сверхкритического экстракта, полученного из плодов *Crataegus orientalis* применён метод газовой хроматографии с масс-селективным (GC-MS) детектором.
В результате в экстракте было выделено 68 соединений, из них доминирующими являются: органические эфиры, 1-бутанол, 3-метил- ацетат, суммарное содержание эфиров составляет 36,34%, и углеводороды, сумма которых составляет 15,04%, а также в значительном количестве представлены органические спирты (5,78%). Помимо этих классов в минорных количествах выделены фенолы, органические кислоты и терпены.
Кроме того, в сверхкритическом экстракте выявлено значительное содержание фитостероидов, в частности γ-ситостерола в количестве 4,83%.

Ключевые слова: *Crataegus orientalis*, каротиноиды, флюидная CO_2 – экстракция.

Основным технологическим процессом, позволяющим извлекать БАВ из растительного сырья, является экстракция. Классическая экстракция растительного сырья представляет собой процесс обработки сырья растворителем (экстрагентом).

При этом используемый растворитель зачастую не может быть полностью удален из полученного экстракта, кроме того, исходное сырье претерпевает ряд изменений в связи с использованием химических растворителей, что подвергает сомнению «нативность» подобных экстрактов. Кроме того, растворители не способны обеспечить извлечения полного комплекса биологически активных веществ [1].

На сегодняшний день сложившаяся в мире экологическая и социальная обстановка настоятельно требует новых подходов к извлечению биологических компонентов. В пищевой промышленности ограничено, а в фармацевтической запрещено применение ряда экстрагентов, способных оказывать токсическое или мутагенное действие. Одним из решений данной проблемы является применение в качестве экстрагента углекислого газа в сверхкритическом состоянии. А сама технология получила название — сверхкритической флюидной углекислотной экстракции растительного сырья [2].

Углекислотная экстракция растительного сырья позволяет производить переработку не только высококачественного сырья, но и отходов производства с целью экстрагирования из них основных компонентов для придания более высокого качества низким сортам продукта [3].

При давлении свыше 74 атмосфер и температуре более 30ºС диоксид углерода переходит в сверхкритическое состояние, при котором его плотность как у жидкости, а вязкость и поверхностное натяжение как у газа. Подобные свойства делаю сверхкритический диоксид углерода эффективным неполярным растворителем. Сверхкритический CO_2 способен полностью или выборочно экстрагировать любые неполярные составляющие, а при введении со-растворителя способен растворять и полярные вещества, находящиеся в растительном сырье [4,5].

Углекислый газ, применяемый в сверхкритическом состоянии для экстракции природных БАВ обладает рядом свойств присущих газам. Более того, он обладает целым рядом привлекательных свойств, обеспечивающих дополнительные преимущества при использовании этого газа в качестве вспомогательного средства при экстракции:

– универсальная растворяющая способность по отношению к органическим соединениям, физиологически не вызывает опасений, т.к. является конечным продуктом метаболизма ряда живых организмов, в том числе и человека;

– применительно к условия сверхкритический флюидной экстракции углекислый газ химически инертен и не вступает в химические взаимодействия с извлекаемыми веществами;

– CO_2 относительно безопасен для окружающей среды, что позволяет говорить о возможности создания экологически чистого вида производства;

– углекислый газ является одним из самых доступных и широко используемых в пищевой промышленности газов.

В качестве объекта исследования нами был выбран экстракт, полученный методом сверкртической флюидной CO_2 экстракции из плодов растения боярышник восточный (*Crataegus orientalis)* рода Боярышник *(Crataegus)* семейства Розовые *(Rosaceae),* заготовленный в Алматинской области в 2018 году.

Растительное сырьё было заготовлено и высушено в соответствии с требованиями указанными в Государственной Фармакопее Республики Казахстан.

Затем была проведена экстракция при сравнительно невысоком давлении в 170 бар и невысокой температуре в 40°С, скорость потока углекислоты 80 мг/мин.

Полученный экстракт исследовали методом газовой хроматографии, на газовом хроматографе с масс-селективным детектором Agilent Technologies 7890N/5973N GC/MS при следующих условиях: колонка марки DB-35MS (30 м х 250 мм х 0.25 мм), скорость газа носителя гелия 1 мл/мин; температуру хроматографирования программируют от 40 °С (выдержка 0 мин) до 300 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин (выдержка 5 мин); детектирование проводят в режиме SCAN m/z 34-800. Для управления системой газовой хроматографии, регистрации и обработки полученных результатов и данных использовали программное обеспечение Agilent MSD ChemStation (версия 1701EA). Обработка данных включала в себя определение времен удерживания, площадей пиков, а также обработку, спектральной информации, полученной с помощью масс-спектрометрического детектора. Для расшифровки, полученных масс-спектров, использовали библиотеки Wiley 7th edition и NIST’02 [6].

Кроме того, экстракт был изучен методом УФ-спектрометрии. Количественное содержание каротиноидов было определено по методике, приведённой в Государственной фармакопее Республики Казахстан

В результате был определён качественный и количественный химический состав полученного экстракта

Данные представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1 – Результаты изучения сверхкритического флюидного экстракта из плодов растения *Crataegus orientalis* методом хромато-масс спектрометрии

№	Время удержания, мин	Содержание, %	Название соединения
1	6,20	0,62	1-Гексанол
2	6,29	9,57	1-Бутанол, 3-метил-, ацетат
3	7,08	9,21	1,1-Диэтокси-3-метил-бутан
4	7,57	9,57	1- (1-этоксиэтокси) пентан
5	8,17	0,90	2-Диэтоксиметил-3-метил-бутан-1-ол
6	8,54	1,94	2-Пентил-фуран
7	8,85	0,38	Бутиловый эфир бутановой кислоты
8	8,97	2,39	Этиловый эфир гексановой кислоты
9	9,25	0,42	D-лимонен
10	9,36	0,28	Гексиловый эфир уксусной кислоты,
11	9,61	0,24	Фенол
12	9,67	0,29	о-Цимол
13	10,55	0,16	1,1-Диэтокси-гексан
14	10,69	0,17	7-Диметоксиметилбицикло [3.2.0] гептан-2-она
15	10,82	0,18	1,1,3-Триэтокси-пропан
16	11,01	0,22	1-Хлор-3-метил-бутан
17	11,19	0,72	1,1-Диэтокси-2-метил-пропан
18	11,53	0,12	Этиловый эфир гептановой кислоты,
19	11,70	0,03	6,10-Диметил-, (E, E)) - 5,9-додекадиен-2-он,
20	12,95	0,44	Ацетофенон
21	14,22	0,45	Этиловый эфир октановой кислоты
22	15,20	1,10	Этиловый эфир бензойной кислоты
23	15,36	1,84	N- (бензоилокси) -циклогексамин
24	19,03	0,16	2-метилфениловый эфир пентановой кислоты
25	20,38	1,84	3- (1-метил-2-пирролидинил) -, (S) -пиридин
26	21,65	1,34	7-метокси-2,2,4,8-тетраметилцикло [5.3.1.0 (4,11)] ундекан
27	22,09	0,85	1,2,3,4,5,6-гексагидро-1,1,5,5-тетраметил-2,4а-метано-7 (4аН) -он
28	22,70	0,49	Гексадекан
29	23,26	1,14	(1-этоксиэтил) бензол,
30	24,75	0,22	5,6-дигидро-6-пентил-2Н-пиран-2-он
31	26,60	0,65	5,6,7,7а-тетрагидро-4,4,7а-триметил-, (R) -2 (4Н) -бензофуранон
32	27,22	0,74	Октадекан
33	28,37	0,33	2- (9-октадеценилокси) -, (Z) -этанол
34	29,49	0,27	2,5-бис (1,1-диметилэтил) -1,4-бензолдиол
35	29,80	0,25	3,4,5-триметоксифенил-бензолметанол
36	31,33	1,04	Эйкозан
37	32,53	1,85	н-Гексадекановая кислота
38	32,65	1,23	Этиловый эфир гексадекановой кислоты
39	33,25	0,27	Геникозан

40	34,62	4,42	Дибутилфталат
41	35,09	1,37	Докозан
42	35,57	0,26	Фалкалинол
43	36,14	0,15	Этил олеат
44	36,31	1,02	Этиловый эфир линолевой кислоты
45	36,86	1,15	Трикосана
46	38,14	1,11	1-октадеканол
47	38,57	1,80	Тетракозана
48	40,21	2,98	Пентакозан
49	41,48	1,86	Бегеновый спирт
50	41,78	1,25	Гексакозан
51	43,32	5,10	Октакозан
52	43,77	1,58	Бис (2-этилгексил) фталат
53	44,58	2,96	н-тетракозанол-1
54	45,37	0,49	Фитол, ацетат
55	45,82	0,42	Этил тетракозаноат
56	46,12	1,24	н-Тетракозанола-1
57	46,23	6,82	Нонакозан
58	46,37	2,00	Сквален
59	46,67	0,43	Октадеканаль
60	47,48	4,31	1-триаконтанол
61	47,76	0,53	2-Гептакозан
62	50,57	0,97	Фитол, ацетат
63	51,44	0,63	17-Пентатриаконтан
64	51,73	1,28	Сложный эфир бис (2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) декандиовой кислоты
65	52,03	1,82	DL-α-токоферол
66	53,08	0,60	3,7,11,15-тетраметил-2-гексадецен-1-ол
67	55,73	4,83	γ-ситостерол

В результате в экстракте было выделено 68 соединений, из них доминирующими являются: органические эфиры, 1-бутанол, 3-метил- ацетат, суммарное содержание эфиров составляет 36,34% и углеводороды, сумма которых составляет 15,04%, а также в значительном количестве представлены органические спирты (5,78%), помимо этих классов в минорных количествах выделены фенолы, органические кислоты и терпены.

Кроме того, в сверхкритическом экстракте выявлено значительное содержание фитостероидов, в частности γ-ситостерола в количестве 4,83%.

Как видно, из рисунка 1, в полученном экстракте 1-Бутанол, 3-метил-, ацетат, 1,1-Диэтокси-3-метил-бутан и 1- (1-этоксиэтокси) пентан совокупная доля, которых составляет 28,35%, по времени удержания идут один за другим и выходят на 6,29, 7,08, 7,57 минутах соответственно.

Количественное содержание каротиноидов в экстракте составило 21,36%, что является достаточно высоким показателем для растительных объектов.

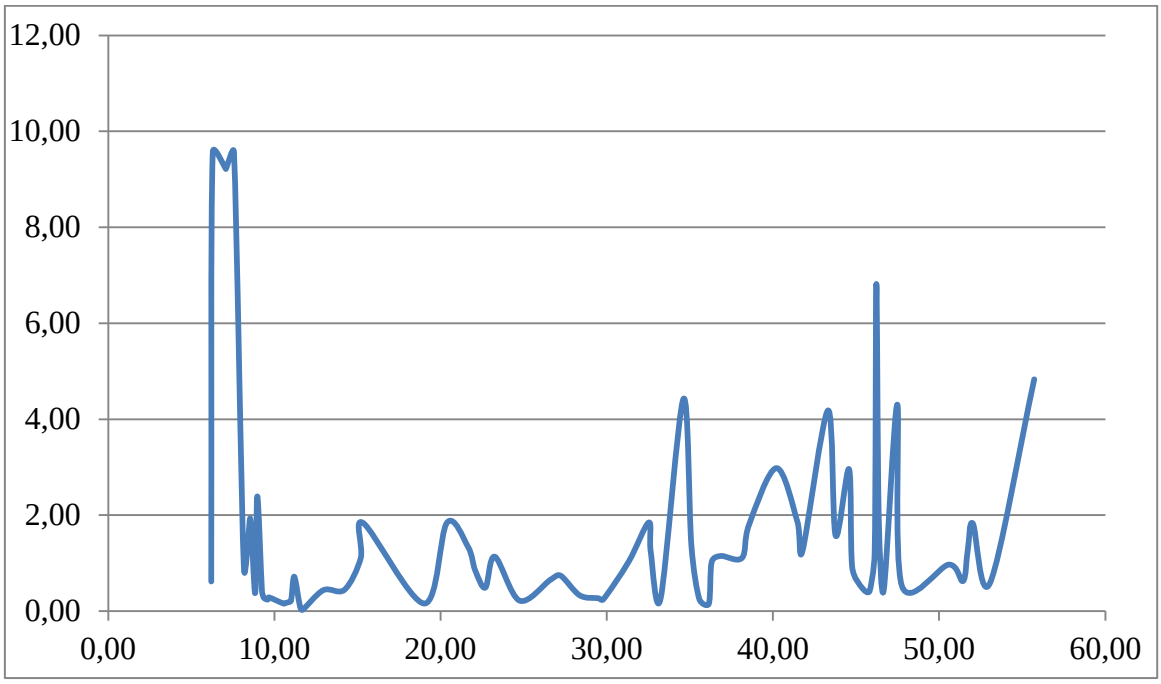


Рисунок 1 – Результаты изучения сверхкритического флюидного экстракта, полученного из плодов растения *Crataegus orientalis* методом хромато-масс спектрометрии

В результате нами впервые проведено изучение химического экстракта из плодов растения плодов растения боярышник восточный (*Crataegus orientalis)* рода Боярышник *(Crataegus)* семейства Розовые *(Rosaceae)* полученного методом сверкритической флюидной экстракции углекислым газом.

Источники

1 Azmir J., Zaidul I.S.M., Rahman M.M., Sharif, K.M., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M.H.A., Ghafoor, K., Norulaini, N.A.N., Omar, A.K.M.Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review // J. Food Eng.- 2013 № 117, P 426–436.
2 Brunner, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing // J. Food Eng. - 2005 № 67, P 21–33.
3 Chemat, F., Vian, M.A., Cravotto G. Green extraction of natural products: concept and principles.// Int. J. Molec. Sci. - 2012 №13, P 8615–8627
4 Dang, Q.T, Phan, N.N. Optimization of supercritical CO_2 extraction of oleoresin from black pepper (Piper nigrum L.) and antioxidant capacity of the oleoresin. // Int. Food Res. J. 2014 № 21, P 1489-1493
5 Herrero, M., Cifuentes, A., Ibanez, E. Sub-and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae: A review.// Food Chem. 2006 № 98, P 136-148
6 Kotnik, P., Skerget, M., Knez, Z. Kinetics of supercritical carbon dioxide extraction of borage and evening primrose seed oil. //Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2006 № 108, P 569-576.
7 Cavero, S., García-Risco, M.R., Marín, F.R., Jaime, L., Santoyo, S., Senorans, F.J, Reglero, G., Ibáñez, E. Supercritical fluid extraction of antioxidant compounds from oregano. Chemical and functional characterization via LC–MS and in vitro assays. //J. Supercrit. Fluids. 2006 № 38, P 62–69.

Получение кремнеземистого продукта из отходов хризотил - асбестового производства

Мухаметжанова А.А., Шаяхметова Р.А., Осипов П.А., Степаненко А.С.
(РГП «НЦ КПМС РК», г. Алматы, Казахстан)

Показана возможность получения из отходов хризотил – асбестового производства житикаринского месторождения кремнеземистого продукта, обладающего высокой удельной поверхностью и адсорбционной способностью.

Ключевые слова: хризотил-асбест, солянокислотная технология, кремнеземистый продукт.

Производство асбестового волокна из хризотил-асбестовых руд приводит к образованию большого количества отходов, поскольку при обогащении более 90 % руды направляются в отвал. Это снижает эффективность использования сырья, так как при этом магний и другие ценные компоненты безвозвратно теряются.

Разработанные технологии утилизации хризотил-асбестовых отходов месторождения Житикара с выделением соединений магния в виде бишофита и карналлита не решают задачу утилизации кремнеземсодержащего кека, образующегося в технологическом процессе [1-5]. В задачу настоящих исследований входило повышение комплексности использования хризотил-асбестовых руд с получением востребованного кремнеземистого продукта.

Химический состав хризотил-асбестовых отходов по фракциям приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав хризотил - асбестовых отходов

Размер фракции, мм	MgO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_3O_4	NiO
-1,25 +0,25	39,0	36,5	0,79	0,46	4,87	0,22
-2+ 1,25	41,0	35,4	0,81	0,86	6,52	0,27

Как видно из данных таблицы, основными компонентами хризотил-асбестовых отходов являются магний и кремний, содержание железа также достаточно большое. По данным химического анализа кальций, алюминий и никель присутствуют в незначительных количествах [6].

Характерная проба хризотил-асбестовых отходов представленная частицами разного размера с включением асбестовых нитей приведена на рисунке 1.

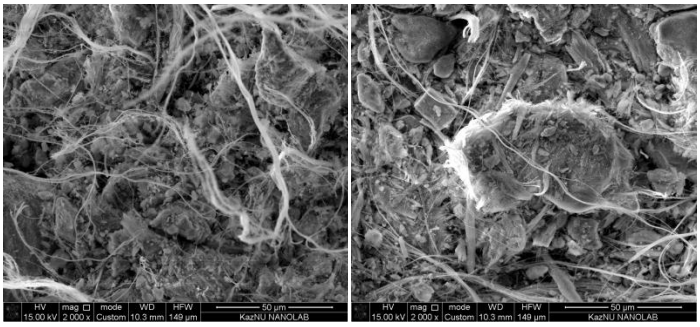


Рисунок 1 – Электронная микрофотография исходных асбестовых отходов

На рисунке видны тонко-иглистые волокна, которые можно связать с серпентинитом, их количество, по данным рентгенографии, доходит до 59 %. Также

хорошо различимы грубые волокнистые выделения с толщиной от 0,1 до 5 мкм, которые можно идентифицировать с тальком, а также объемистые выделения агрегатных частиц неопределенной формы, в состав которых могут входить аморфные составляющие [4]. Электронные микрофотографии сделаны в ДГП "ННЛОТ" КАЗНУ на растровом электронном микроскопе Quanta 3D 200i Dual system, FEI."

Минеральной основой отходов хризотил-асбестового производства, по данным рентгенофазового анализа, является серпентин-$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, содержащий кремнезем в кристаллическом и аморфном состоянии (таблица 2). Из прочих компонентов в исходном сырье присутствует до 5-7 % оксидов железа в виде гематита и магнетита.

Таблица 2 – Рентгенофазовый состав асбестовых отходов

Компонент	Формула	Массовый %
Серпентин	$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$	61
Тальк	$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	19
Брусит	$Mg(OH)_2$	5
Форстерит	Mg_2SiO_4	4
Оксид магния	MgO	3

Для подтверждения фазового состава исходные материалы были проанализированы термогравиметрическим способом. Термический анализ образцов выполнен на дериватографе Q-1000/D системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdey фирмы «МОМ» (Будапешт) в АО «Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева». Съемка осуществлялась в воздушной среде, в диапазоне температур 20-1000°C, режим нагрева - динамический (dT/dt = 10), эталонное вещество – прокаленный Al_2O_3, навеска образца – 500 мг.

Выполненный термогравиметрический анализ исходного сырья подтвердил наличие в них хризотил - асбеста с развитым кристаллическим строением, о чем свидетельствует глубокий эндотермический пик в области 720 ^{0}C, переходящий в другой пик экзотермической направленности.

Исследования показывают, что асбестовые отходы представляют собой хорошо окристаллизованный минерал из группы каолинит - серпентин, который относится к разновидности хризотил-асбеста с развитым кристаллическим строением.

Солянокислотная технология переработки хризотил-асбестовых отходов [1-3] позволяет получить востребованные товарные продукты магния в виде бишофита и карналлита, железоникелевый концентрат и кремнеземистый кек, содержащий до 78 % оксида кремния (таблица 3).

Таблица 3 – Состав кремнеземистого кека

Компонент	Химическая формула	Содержание, % масс.
Оксид кремния	$SiO_2 \cdot nH_2O$	77-78
Оксид магния	MgO	10-15

С целью получения дополнительного товарного продукта – чистого диоксида кремния с высоким содержанием SiO_2, обладающего высокой удельной поверхностью, изучен процесс выщелачивания кремнеземистого кека растворами соляной кислоты.

Для определения оптимальных параметров выщелачивания изучено влияние соотношения Т:Ж и продолжительности процесса на доизвлечение магния и основных примесей в раствор при концентрации соляной кислоты 18% и температуре процесса 85^{0} С. Полученные данные приведены в таблицах 4, 5.

Таблица 4 – Влияние соотношения Т:Ж на процесс выщелачивания кремнеземистого кека (t= 2 часа)

Т:Ж	Содержание в продуктивном растворе, г/л			Извлечение Mg в раствор, %
	Mg	Fe	HCl	
1:2	35	2	25	95
1:3	25	1.25	15	96
1:4	16	0.9	10	96

Таблица 5 – Влияние продолжительности на процесс выщелачивания кремнеземистого кека (Т:Ж=1:2)

Продолжительность, час	Содержание в продуктивном растворе, г/л			Извлечение Mg в раствор, %
	Mg	Fe	HCl	
2	35	2	25	95
2,5	36	2	24	96
3	36,5	2	23	96

Из представленных данных видно, что оптимальными условиями выщелачивания являются: соотношение Т:Ж= 1:2 и продолжительность процесса 2 часа, при этом основная часть примесей переходит в раствор.

На рисунке 2 наглядно можно видеть изменение исходного хризотил- асбестового техногенного отхода фракции -1,25 + 0,25мм.

а) б) в)

Рисунок 2 – а) исходный оразец, б) кремнеземистый кек, в) кремнеземистый кек после выщелачивания

После выщелачивания происходит дальнейшая реконструкция кристаллических составляющих, что отражено на рентгенограмме (рисунок 3).

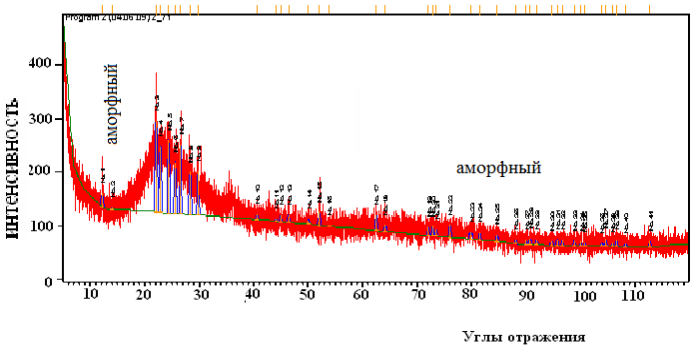


Рисунок 3 – Рентгенграмма кремнеземистого кека после выщелачивания

Следует отметить невысокие дифракционные максимумы, которые расшифровываются преимущественно как SiO_2. В остатках от выщелачивания кристаллический кремнезем заменяется на аморфный.

Состав кремнеземистого кека после выщелачивания приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Состав кремнеземистого кека после выщелачивания

Компонент	Химическая формула	Содержание, % масс.
Оксид кремния	$SiO_2 \cdot nH_2O$	90-95
Оксид магния	MgO	5-7

Одной из главных задач на этом этапе исследования является получение многопористого кремнезема, который можно использовать как адсорбционный материал или в качестве пористой платформы для катализаторов.

Одним из основных параметров для данных материалов является удельная поверхность, средний размер и удельный объем пор. Для определения удельной поверхности и распределения пор по радиусам пористых тел применили метод по теории БЭТ (таблица 7).

Таблица 7 – Удельная поверхность, удельный объем и средний размер пор кремнеземистых продуктов

Образец	Удельная поверхность, $м^2/г$	Удельный объем пор, $см^3$	Средний размер пор	Навеска, г
Исходный хризотил-асбестовый отход	27,3	0,012	1,713	0,1159
Кремнеземистый кек	318,4	0,137	1,713	0,1345
Кремнеземистый продукт после выщелачивания	349,8	0,150	1,715	0,142

Как видно из таблицы процесс выщелачивания увеличивает значение удельной поверхности и удельный объем пор получаемого кремнеземистого продукта. Средний размер пор при этом меняется незначительно.

Важным показателем сорбционной пригодности получаемых материалов является количество поглощаемый воды. На рисунке 4 приведено увеличения веса исходного исходного хризотил- асбестовых продукта, кремнеземистого кека и кремнеземистого продукта после выщелачивания на воздухе при комнатной температуре в зависимости от времени.

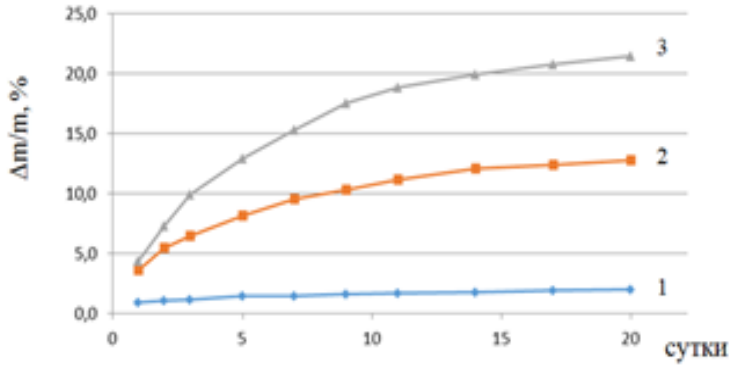


Рисунок 4 – Увеличения веса исходного исходного продукта (1) и кремнеземистого кека (2) и кремнеземистого продукта после выщелачивания (3) при комнатной температуре в зависимости от времени

Из приведённых данных видно, что полученные образцы, особенно после выщелачивания обладают достаточно хорошей сорбционной способностью. Увеличение массы при этом происходит до 20 и более процентов. Для сравнения у промышленных образцов силикагеля увеличение массы при данных условиях достигает 33-35 %. То есть сорбционная способность наших образцов лишь в полтора раза меньше. А учитывая их низкую себестоимость, можно предположить, что они вполне могут составить конкуренцию промышленным образцам силикагеля.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения из отходов хризотил - асбестового производства житикаринского месторождения кремнеземистого продукта, обладающего высокой удельной поверхностью и адсорбционной способностью, который можно рекомендовать как адсорбционный материал или в качестве пористой платформы для катализаторов. Это позволит обеспечить комплексную безотходную переработку многотоннажных отвалов, которые создают экологическую опасность региона, а получаемая продукция может составить конкуренцию промышленным образцам широко востребованного продукта силикагеля.

Источники

1 Шаяхметова Р.А, Степаненко А.А, Осипов П.А, Жумакынбай Н. Получение карналлита из техногенных хризотил-асбестовых отходов/ Промышленность Казахстана. - 2016. - №4. - С.83-85.
2 Baigenzhenov O.S., Kozlov V.A., Luganov V.A., Mishra V.A., Shayahmetova R.A., Aimbetova I.O. Complex Processing of Wastes Generated in Chrysotile Asbestos Production //Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2015. – № 36. – P. 242–248. (Thomson Reuters database IF=0.69).
3 Шаяхметова Р.А., Нурхожаев Е.С., Степаненко А.С., Байгенженов О. С., Осипов П.А., Жуматаев Б.А. Получение хлорида магния и карналлита из хризотил-асбестовых отходов // Труды международной научно-практической конференции «Горные науки в индустриально-инновационном развитии страны». – Алматы. – 2015. – С. 423-427.
4 Figara P., Chin E., Walker T. Magnola. New Industrial Process of Magnesium Production // The Canadien Mining and Metallurgical Bulletin. - 1998. - V. 91, № 1019.
5 Тетерин В.В., Кудрявский Ю.П., Сабуров Л.И., Трудова Е.В., Стрелков В.В., Щелконогов М.А., Мальцев А.Н. Физико-химические основы технологии переработки магнийсодержащего сырья с получением товарных продуктов // Сб. научных трудов. Химия, технология и промышленная экология неорганических соединений. – Пермь. - 2001. – С. 56-61.
6 Shayakhmetova R.A. Mukhametzhanova A.A. Samatov Yi.B D.N. Akbayeva. Technogenic raw materials for the production of magnesium and silicon – containing compounds // XVI international scientific congress, winter session. Borovets, Bulgaria. – 2019. V.1. – P. 85-87.

Возможности зеленой химии для развития индустриализации Казахстана

Наурызбаев М.К., Муканова М.С., Сычева Е.С.
(Центр физико-химических методов исследования и анализа
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан)

Рассмотрены принципы «зеленой» химии для создания экологически безопасных продуктов, материалов и технологических процессов. С помощью принципов «зеленой» химии: тщательное планирование синтеза с целью максимального превращения исходных реагентов в конечный продукт; предотвращение образования побочных продуктов; использование безопасного растворителя (этанола); применение минимальных энергетических затрат, синтезированы потенциально биологически активные дитиокарбаматы природных гетероциклических аминов.

Ключевые слова: «зеленая» химия, дитиокарбаматы, гетероциклические амины.

По инициативе Президента Республики Казахстан Н.А. Назарбаева 30 мая 2013 года была утверждена «Концепция по переходу к «зеленой экономике»». В основе этой концепции одними из приоритетных задач являются рациональное использование национальных природных ресурсов, экономия энергии, защита и улучшение состояния окружающей среды, и соответственно повышение благосостояния граждан Казахстана.

Переход к «зеленой экономике» согласно Концепции, должен осуществляться по следующим направлениям: устойчивое использование водных ресурсов, развитие устойчивого и высокопроизводительного сельского хозяйства, энергосбережение и повышение энергоэффективности, развитие безопасного промышленного производства, система управления отходами, снижение загрязнения воздуха, сохранение и эффективное управление экосистемами.

Реальную помощь для реализации Концепции по переходу к «зеленой экономике» может обеспечить «зеленая» химия.

«Зленая» химия является одним из перспективных инструментов в развитии индустриализации современного Казахстана. Ведь основной целью «зеленой» химии является создание безопасных технологий производства, химических процессов и продуктов, методов использования природных ресурсов и предотвращение образования опасных отходов.

Основные принципы «зеленой» химии были сформулированы в конце XX века П. Анастасом и Д. Уорнером [1]. Эти принципы служат основой для создания «зеленых» продуктов, материалов и технологических процессов. Благодаря использованию основных принципов «зеленой» химии в последние десятилетия человечество разработало инновационные технологии и материалы во всех отраслях промышленности и в различных сферах деятельности человека.

Известны 12 принципов «зеленой» химии:

1. Лучше предотвратить образование выбросов и побочных продуктов, чем заниматься их утилизацией, очисткой или уничтожением;
2. Синтез следует планировать таким образом, чтобы все использованные материалы в максимальной степени вошли в конечный продукт;
3. Следует применять такие методы синтеза, в процессе которых используются реагенты с максимально низкой токсичностью по отношению к человеку и окружающей среде;
4. Производимые химические продукты должны выбираться таким образом, чтобы они обладали наряду с их функциональной эффективностью максимально низкой токсичностью;

5. Использование вспомогательных веществ (растворителей, экстрагентов и др.) по возможности должно быть сведено к минимуму (нулю) или выбирать безопасные;

6. Энергетические расходы должны быть минимальными с точки зрения их экономии и воздействия на окружающую среду. По возможности химические процессы должны проводиться при низких температурах и давлениях;

7. Сырье для получения продукта должно быть возобновляемым, если это экономически целесообразно и технически возможно;

8. Следует сокращать число стадий для получения конечного продукта (защита функциональных групп, введение блокирующих заместителей, временные модификации физических и химических процессов должны быть по возможности исключены);

9. Каталитические реагенты и процессы, как можно более селективные, во всех случаях лучше, чем стехиометрические;

10. Производимые химические продукты применять такие, чтобы по окончании их функционального использования они не сохранялись в окружающей среде, а разлагались до безопасных веществ;

11. Вещества и их агрегатное состояние в химических процессах следует выбирать таким образом, чтобы минимизировать вероятность непредвиденных несчастных случаев, включая разливы, взрывы и пожары;

12. Нужны аналитические методы контроля в реальном режиме времени с целью предотвращения образования опасных веществ.

В настоящее время многие корпорации и предприятия во всем мире в своей деятельности придерживаются основных принципов зеленой химии с точки зрения безопасного производства, ресурсосбережения, предотвращения отходов, биоразлагаемости, минимизации затрат и использования безопасных веществ.

Известны некоторые прорывные достижения в «зеленой» химии, которые показывают, как эффективное применение принципов «зеленой» химии исследователями, представителями бизнеса и крупных корпораций способствует решению многих задач охраны окружающей среды.

Так, фирмами Procter & Gamble и Cook Composites and Polymers разработана инновационная новая алкидная краска, в которой в качестве растворителя применяют масло Sefose на основе биологических продуктов – сахара и растительного масла.

Фирма Virent Energy Systems, Inc. разработала каталитический способ Virent's BioForming производства бензина, дизельного или реактивного топлива на основе возобновляемого сырья – сахара, крахмала или целлюлозы растений.

В западных странах в развитие «зеленой» химии инвестируются большие средства. Так, в США поставлена задача в течение 25 лет перевести на растительное сырье до 25 % химической промышленности. На эти разработки выделяется более 500 миллионов долларов в год.

Одним из перспективных направлений «зеленой» химии является ферментация промышленных газов в синтезе полупродуктов этанола, ацетона, бутанола и др. Компания Lanza Tech успешно занимается разработкой процессов ферментации CO в топлива производства бутанола, ацетона, изопропанола и янтарной кислоты из газов.

Также «зеленая» химия вносит существенный вклад в создание биотоплива. На сегодняшний день биоэтанол используют как топливо во многих странах ЕС, которые планируют к 2020 году довести долю биотоплива до 20% в общем топливном балансе.

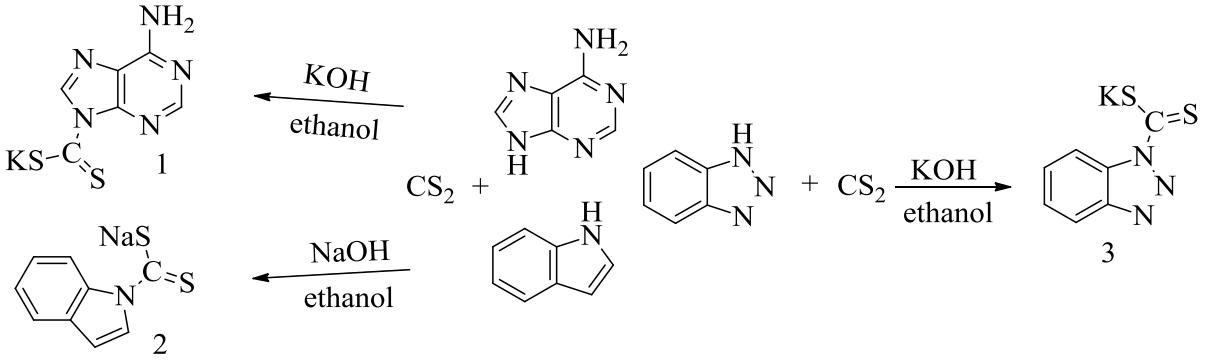
Еще одной областью химии, применяющей принципы «зеленой» химии, является химия наноматериалов. Так, созданы алюмоплатиновые нанокатализаторы, способствующие превращению этанола и смеси этанола с другими спиртами (циклопентанол, глицерин) в моторные топлива – от дизельного до бензинового [2].

Введение 12 принципов «зеленой» химии в предприятия и ведущие производства Казахстана позволит увеличить их эффективность с экономической и экологической

точки зрения, повысить безопасность выпускаемой продукции и будет способствовать улучшению окружающей среды.

С целью создания перспективных отечественных высокоэффективных химических средств защиты растений нами начаты исследования в области синтеза дитиокарбаминовых производных с использованием основных принципов «зеленой» химии. Известно, что среди серосодержащих соединений огромный интерес представляют дитиокарбаматы, обладающие широким спектром биологического действия, которые также находят применение в различных химических технологиях, сельском хозяйстве, медицине и обогащении полезных ископаемых. Производные дитиокарбаминовых кислот известны как гербициды, фунгициды, также обладают антимикробной активностью [3-5]. Установлено, что при переходе от производных тиокарбаминовой кислоты к производным дитиокарбаминовой кислоты гербицидная активность уменьшается, тогда как фунгицидная и бактерицидная активность возрастает. Соли дитиокарбаминовых кислот с различными металлами используют как фунгициды для борьбы с болезнями растений [6]. В аналитической химии дитиокарбаматы используют для обнаружения p- и d-элементов, а также для разделения, маскировки и фотометрического, гравиметрического, титриметрического определения металлов. Для фотометрических определений применяют реагенты, образующие растворимые в воде комплексы с ионами элементов (дитиокарбматы аминокислот и аминоспиртов). Так, морфолиндитиокарбамат применяют для фотометрического определения Cu, Co и Ni. Диэтанолдитиокарбамат используют для фотометрического определения в водных растворах Cu, Co и Ni, для определения Cu в смазочных маслах, сплавах, сталях и алюминиевых сплавах [7].

Нами разработаны условия синтеза дитиокарбаматов гетероциклических аминов аденина, индола и бензотриазола. Синтез дитиокарбаматов калия и натрия осуществляли взаимодействием гетероциклических аминов аденина, 1*H*-индола и 1,2,3-бензотриазола с сероуглеродом в присутствии щелочи в среде этилового спирта при комнатной температуре.



Для синтеза подобран минимально безопасный растворитель – этанол. Также, с целью минимальных энергетических затрат, реакцию дитиокарбаминилирования проводили при комнатной температуре. В качестве объектов взяты природные гетероциклические амины, в том числе природные фитогормоны, которые являются естественными высокоэффективными стимуляторами роста растений. Кроме того, гетероциклические природные амины являются структурными фрагментами биологически активных веществ, обладающих антимикробной, противотуберкулезной, антиоксидантной и другими видами активности [8-11].

Ход реакций контролировали с помощью метода тонкослойной хроматографии на силикагеле. В результате в индивидуальном виде выделены с соответствующими выходами 6-амино-9*H*-пурин-9-карбодитиоат калия 1 (96%), 1*H*-индол-1-карбодитиоат натрия 2 (67%) и 1*H*-бензо[d][1,2,3]триазол-1-карбодитиоат калия 3 (66%).

Строение синтезированных дитиокарбаматов 1-3 установлено на основании данных элементного анализа, ИК-спектров и спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C. В ИК-спектрах соединений 1-3 проявляется полоса поглощения валентных колебаний C=S группы в области 1111 - 1128 $см^{-1}$. Валентные колебания C-S связи присутствуют в области 609 -739 $см^{-1}$.

Таким образом, соблюдая такие принципы «зеленой» химии, как тщательное планирование синтеза с целью максимального превращения исходных реагентов в конечный продукт, предотвращение образования побочных продуктов, использование безопасного растворителя (этанола) и применение минимальных энергетических затрат, получены потенциально биологически активные дитиокарбаматы природных гетероциклических аминов.

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК в рамках научно-технической программы №BR05236420 ««Зеленые» технологии на основе сверхкритических сред».

Источники

1 P.T. Anastas, J.C. Warner Green Chemistry: Theory and Practice. − New York: Oxford University Press, 1998. – 30 p.
2 Егорова Г.И., Яркова М.А. Зеленая химия - основа развития современной цивилизации // В сборнике: Инновации. Интеллект. Культура. Материалы XXII Всероссийской (с международным участием) научно-практической конференции. Ответственный редактор О.А. Новоселов. − 2015. − С. 12-16.
3 Rathore H. S., Ishratullah K., Varshney C., Varshney G., Mojumdar S. C. Fungicidal and bactericidal activity of metal diethyldithiocarbamate fungicides // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. − 2008. − Vol. 94, № 1. − pp 75–81.
4 Ghabraie E., Moghimi H., Balalaie S. Efficient synthesis of functionalized dithiocarbamate derivatives through one-pot three-component reaction and evaluation of their antimicrobial activities // Journal of the Iranian Chemical Society. − 2013. − Vol. 10, № 4. − pp 725–732.
5 Damian C. Onwudiwe, Anthony C. Ekennia. Synthesis, characterization, thermal, antimicrobial and antioxidant studies of some transition metal dithiocarbamates // Research on Chemical Intermediates. − 2017. − Vo. 43, № 3. − pp 1465–1485.
6 Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Химия, 1987. − 710 с.
7 Бырько В. М. Дитиокарбаматы. - М.: Наука, 1984. − 342 с.
8 Franza N.D., Belardinelli J.M., Kaminski M.A. et. al. Design, synthesis and evaluation of indole-2-carboxamides with pan anti-mycobacterial activity // Bioorganic & Medicinal Chemistry. − 2017. − Vol. 25, № 14. − pp. 3746-3755.
9 Alksnis E., Korneeva D., Lukevics E. Adenine and uracil derivatives with antitubercular activity // Chemistry of Heterocyclic Compounds. − 2001. − Vol. 37, №. 6. − pp 743–746.
10 Brizzolari A., Marinello C., Carini M. et al. Evaluation of the antioxidant activity and capacity of some natural N6-substituted adenine derivatives (cytokinins) by fluorimetric and spectrophotometric assays // Journal of Chromatography B. − 2016. −Vol. 1019.− pp. 164-168.
11 Prasad P. Dixit, Vijaykumar J. Patil, Prathap S. Nair et al. Synthesis of 1-[3-(4-benzotriazol-1/2-yl-3-fluoro-phenyl)-2-oxo-oxazolidin-5-ylmethyl]-3-substituted-thiourea derivatives as antituberculosis agents // European Journal of Medicinal Chemistry. − 2006. − Vol. 41, № 3. − pp. 423-428.

Дегидратация осажденной молибденовой кислоты

Осипов П.А., Шаяхметова Р.А., Степаненко А.С., Мухаметжанова А.А.
(РГП «НЦ КПМС РК» г. Алматы, Казахстан)

Исследован процесс дегидратации осаждённой молибденовой кислоты. Показано, что в процессе воздушной сушки получается молекула молибденовой кислоты, которая разлагается при 110°С на триоксид молибдена и воду.

Ключевые слова: дегидратация, молибденовая кислота, воздушная сушка, триоксид молибдена.

Уникальные свойства молибдена и его соединений находят широкое применение как в традиционных, так и в новых отраслях электронной, авиакосмической и атомной промышленностей, а также в материалах с особыми и уникальными свойствами [1]. Молибден используется в первую очередь как компонент жаропрочных и коррозионностойких сплавов, при легировании сталей он способен одновременно повысить их прочностные и вязкие свойства [2]. Многие соединения молибдена также являются катализаторами химических реакций, пигментами красителей, компонентами для глазурей и поэтому усилено изучаются [3- 5].

Большое промышленное значение молибдена требуют всестороннего изучения его свойств, и в первую очередь особенностей его выделения из продуктивных растворов и различных условий сушки получаемых молибденовых соединений.

В данной работе рассматриваются условия дегидратации соединений молибдена, осажденных аммиаком из солянокислых растворов. Характерный вид частиц осадка молибденовой кислоты, высушенного на воздухе и полученного на оптическом микроскопе с увеличением в 200 раз приведен на рисунке 1.

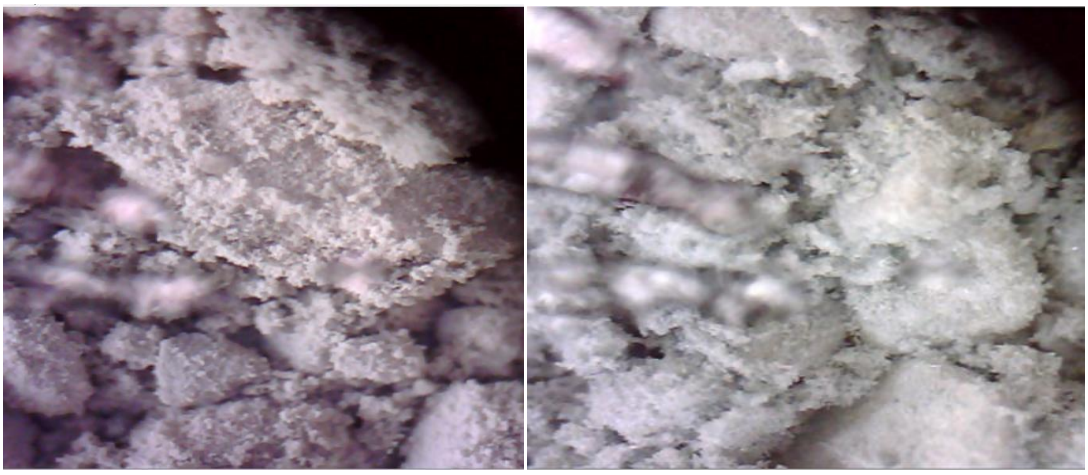
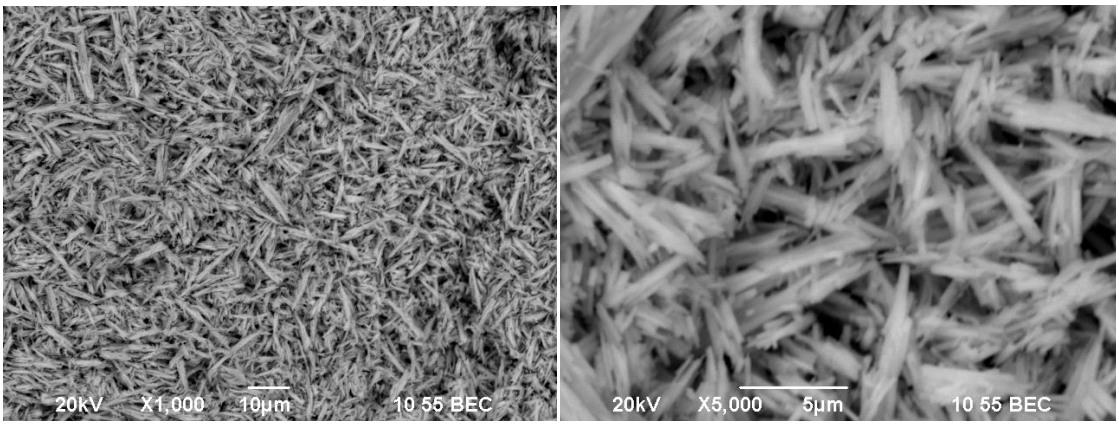


Рисунок 1 – Характерный вид частиц осадка молибденовой кислоты, полученного на оптическом микроскопе с увеличением в 200 раз

Представленные фото частиц осадка молибденовой кислоты, полученные на оптическом микроскопе, даже с 200 кратным увеличением несут в себе мало информации. Разве, что можно отметить игольчатое строение получаемых кристаллов. Гораздо большую информацию может дать использование приборов электронной микроскопии. Вид частиц осадка молибденовой кислоты, полученный на растровом электронном микроскопе, при различном увеличении показан на рисунке 2.



× 1000 ×5000

Рисунок 2 – Вид частиц осадка молибденовой кислоты, полученного на РЭМ при различном увеличении

Анализируя эти фото можно отметить очень рыхлую струтуру получаемых осадков в порах которых может оставаться осень большое количество маточного раствора, влияющего на чистоту получаемого продукта.

Процесс дегидратации проводился в три этапа. Первый этап сушка на воздухе в течение 24 часов, затем в сушильном шкафу при температуре 105- 110°С в течение 10 часов и третий этап нагрев на 2 часа в муфельной печи до 400 °С. После каждого этапа образцы взвешивались. Изменение веса образца при разных процессах дегидратации в зависимости от стехиометрии аммиака и содержания молибдена в растворе приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Изменение веса образца при разных процессах дегидратации в зависимости от условий осаждения

Расход NH_3, % от теорет	Влажный m1, г	Воздушно сухой m2,г	Потеря веса Δm1, %	Высушенный 110°С m3,г	Потеря веса Δm2,%	Прокаленный 400° С m4,г	Потеря веса Δm3,%
1	2	3	4	5	6	7	8
80	27,3	14,6	48,6	13,1	10,3	12,41	5,27
90	28,4	15,0	45,1	13,5	10	12,71	5,85
100	28,6	15,5	45,8	13,9	10,3	12,98	6,62
110	25,5	14,4	43,5	13,1	9	12,32	5,95
120	15,3	9,2	39,9	8,3	9,8	7,91	4,7

Таблица 2 – Изменение веса образца, осажденного из растворов с разным содержанием молибдена, при разных процесах дегидратации

Мо, г/л	Кек, г						
	Влажный, m1	Воздушно сухой, m2	Потеря веса Δm1, %	Высушенный 110°С, m3	Потеря веса Δm2, %	Прокаленный 400° С, m4	Потеря веса Δm3,%
100 г/л	28,6	15,5	45,8	13,9	10,3	12,98	6,62
75 г/л	28,6	15,5	45,8	13,9	10,3	13,14	5,47
50 г/л	25,7	15,3	40,5	13,8	9,8	13,05	5,43

Анализируя эти таблицы можно прийти к следующему выводу, как и ожидалось, изменение веса между влажным кексом и воздушно сухим Δm1, находится в приделах 40 50 %, что в общем хорошо соответствует анализу фотографий, приведенных на

рисунках 1 и 2, где высушенные образцы осажденной молибденовой кислоты имеют очень рыхлую структуру. При последующей сушке в сушильном шкафу мы видим потерю веса Δm2 в районе 10 %, а дальнейшая прокалка в муфельной печи при температуре 400°С дает потерю веса Δm3 около 5- 6 %.

Причём это характерно для образцов, осаждённых любым количеством аммиака (таблица 1), а также практически одинаково для образцов, полученных при осаждении из раствора молибденовой кислоты при различных концентрациях молибдена (таблица 2).

Для более конкретного понимания процессов, происходящих при дегидратации молибденовой кислоты, на основании таблиц 1 и 2 нами рассчитаны изменения молекулярных масс происходящих процессов в пересчете на молярную массу триоксида молибдена (столбец 7), а все остальные массы были перечитаны в предположение, что в конце дегидратации образуется чистый триоксид молибдена.

Полученные результаты рассчитанных молекулярных масс приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Изменение молекулярных масс веса образца (г), осажденного разным количеством аммиака, при процесах дегидратации пересчитаного на один моль триоксида молибдена

Расход NH_3, % от теорет.	Влажный m1, г	Воздушно сухой m2, г	Потеря веса Δm1, г	Высушен-ный 110° С m3,г	Потеря веса Δm2, г	Прокаленн ый 400° С, m4, г	Потеря веса Δm3, г	Общая потеря веса Δm2
1	2	3	4	5	6	7	8	9
80	320,16	155,57	164,59	147,68	16,91	143,9	7,78	189,28
90	300,49	135,39	165,11	148,60	16,51	143,9	8,70	190,32
100	308,25	141,19	167,06	149,82	17,24	143,9	9,92	194,22
110	289,57	126,05	163,52	148,76	14,76	143,9	8,86	187,14
120	270,60	107,89	162,72	146,80	15,92	143,9	6,90	185,54

Таблица 4 – Изменение молекулярных масс веса образца (г), осажденного из раствров с разным содержанием молибдена, при процесах дегидратации, пресчитаного на один моль триоксида молибдена

Мо, г/Л	Влажный, m1	Воздушно сухой, m2	Потеря веса Δm1	Высушен ный 110°С, m3	Потеря веса Δm2	Прокален-ный 400° С, m4	Потеря веса Δm3	Суммарная потеря веса Δm2
1	2	3	4	5	6	7	8	9
100	308,25	141,19	167,06	149,82	17,24	143,9	7,92	194,22
75	304,50	139,47	165,03	147,99	17,04	143,9	8,09	190,16
50	275,51	111,49	164,02	147,94	16,08	143,9	8,04	188,14

Для понимания процессов, происходящих при дегидратации, будем рассматривать их с конечных образцов. Предположим, что в конце процесса мы имеем чистый триоксид молибдена с молекулярной массой 143,9 г (столбец 7). В столбце 8 справа наблюдаем потерю массы около восьми грамм, то есть можно предположить, что, скорее всего, это половина молекулы аммония, которая осталась после сушки в сушильном шкафу при температуре 105 ^{o}С.

Потеря массы воздушно сухого образца после сушки в сушильном шкафу составляет 16- 17 г (столбец 6), что примерно, в пределах ошибки, соответствует массе молекулы воды. На основании полученных данных можно предположить, что при

воздушносухой сушке получается молекула молибденовой кислоты, которая разлагается при 110° С на триоксид молибдена и воду.

Рассматривая молекулярные массы влажного и воздушносухого кека (второй и третий столбцы таблицы), получаем потерю массы около 165 г (столбец 4), а с учетом потерь при дальнейшей дегидратации (столбец 9) 185- 190 г. Полученные результаты показывают, что каждая молекула молибденовой кислоты созахватывает с собой при осаждении примерно 10 молекул воды маточного раствора и примерно пол молекулы аммония, приводящие к образованию парамолибдата аммония.

Таким образом, в результате проведенных исследований дегидратации молибденовых кислот выявлено, что с одной молекулой молибденовой кислоты осаждается примерно десять молекул воды. В процессе воздушной сушки остается одна молекула молибденовой кислоты, которая при 110 ^{o}С разлагается на триоксид молибдена и воду, часть добавляемого аммиака используется для образования парамолибдата аммония, разлагающегося при температуре 400 °С в процессе прокалки.

Источники

1 Effect of Mo content on porous Ni3Al-Mo electrodes of hydrogen evolution reaction: Тез. [Euro PM2014 Congress, Salzburg, 21-24 Sept.,2014], Wu L, Zeng Y., Xiao Y. F., He Y. H. Powder Met. – 2014, 57, №5. - P. 387-393.
2 Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. - М.: Металлургия. – 1986. – 440 с.
3 Ramona C. V., Atuchin V. V., GrouU B., Julien C. M. Electrochemical properties of sputter-deposited MoO3 films in lithium microbatteries. J. Vac. Sci. and Technol. A. – 2012. - № 4 (30). - P. 040105/1-040105/5.
4 Зеликман А.И. Реакции в твердой фазе с участием трехокиси молибдена. ЖНХ. – 1956. - Т.1. - Вып. 12.
5 Каров З.Г., Мохосоев М.В. Растворимость и свойства растворов соединений молибдена и вольфрама. Справочник. ВО Наука. - Новосибирск: - 1993. - 504 с.

Эвтектические системы в металлургических процессах, как основа энергосбережения и эффективного технологического обеспечения в получении специальных сплавов, высокочистых металлов или полупроводников

Протопопов М.А., Сулейменов Э.А., Айменов Д.Т., Протопопов А.В.
(Южно Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, г. Шымкент, Казахстан)

Эффективность металлургических процессов определяется энергозатратами и температурными условиями процессов. В металлургической практике для использования особенностей эвтектических расплавов получены результаты эффектного применения эвтектик для решения этих задач.
Технология стабилизации химического состава феррофосфора -техногенного продукта фосфорного производства. Разработаны технологии получения железо фосфористого сплава с 12,5% фосфора -метастабильной эвтектики из некондиционного феррофосфора. Сплав нашел применение в качестве флюса для порошковой наплавки при восстановлении изношенных деталей машин и механизмов. И рекомендован в качестве лигатуры в производстве литейных чугунов и деталей из них, получения биметаллов, получение порошковых сталей, порошковых катализаторов. Большая перспектива ожидается от электролитического способа рафинирования в электролитах из эвтектических расплавов.

Ключевые слова: расплав, эвтектика, сплав, кристаллит, электролиз, температура, плавление, кристаллизация. композит, биметалл, фаза, компонент, раствор.

Эффективность металлургических процессов зависит от множества факторов, важнейшим из них является энергозатраты и величина температуры осуществления процесса — температурные условия реализуемости технологии. Для обеспечения условий эффективности в материаловедении давно используются особенные свойства эвтектических расплавов.

Эвтектический расплав образуется при условии сплавления компонентов взаимно растворяемых в жидком состоянии и не растворяемых в твердом — кристаллическом состоянии. Важным свойством таких систем является то, что температура расплава эвтектик самая минимальная для данной системы, а микроструктура закристаллизовавшихся эвтектик имеет высокую дисперсность кристаллитов фаз составляющих сплав. Характерные структуры эвтектических сплавов показаны на рисунке 1.

В инженерной практике широко используется такая особенность эвтектических расплавов, как низкая температура плавления и лиофильность, например: припои, легкоплавкие предохранители электрического тока, флюсы и т.д.

Второй важной особенностью эвтектических сплавов следует считать стехиометрический состав эвтектик и высокую лиофильность к поверхностям веществ с подобным атомным строением кристаллов какому то из компонентов эвтектики .

Эти особенности эвтектических систем нами использовались в разработке технологий.

Технология стабилизации химического состава феррофосфора — вторичного- или, как принято -техногенного продукта фосфорного производства. Важным недостатком качества феррофосфора является **разброс концентрации фосфора от 14-24%** , что существенно затрудняет применение такого феррофосфора в черной металлургии. Нами разработаны технологии получения железо фосфористого сплава с 12,5% фосфора из некондиционного феррофосфора. Это сплав эвтектического состава, получаемый по технологии спекания порошка металлургического

феррофосфора с порошком окалины при 950 — 1000^{0}С. Сплав нашел применение в качестве флюса для порошковой наплавки при восстановлении изношенных деталей машин и механизмов. И рекомендован в качестве лигатуры в производстве литейных чугунов и деталей из них.

Применение эвтектических сплавов в качестве флюсующих добавок позволяет существенно снизить энергозатраты при производстве изделий, например, из стеклокристаллических материалов (ситаллов) или получение порошковых сталей с флюсом из эвтектики железо-фосфор в технологии получения биметаллов. Важным достижением является получение порошковых катализаторов из метастабильных эвтектических сплавов. Большую перспективу ожидаем от электролитического рафинирования в электролитах из эвтектических расплавов. На рисунке 2 приведена схема установки электролизного растворения феррофосфора и стали 08 кп электролите из метастабильной эвтектики желез-фосфор.

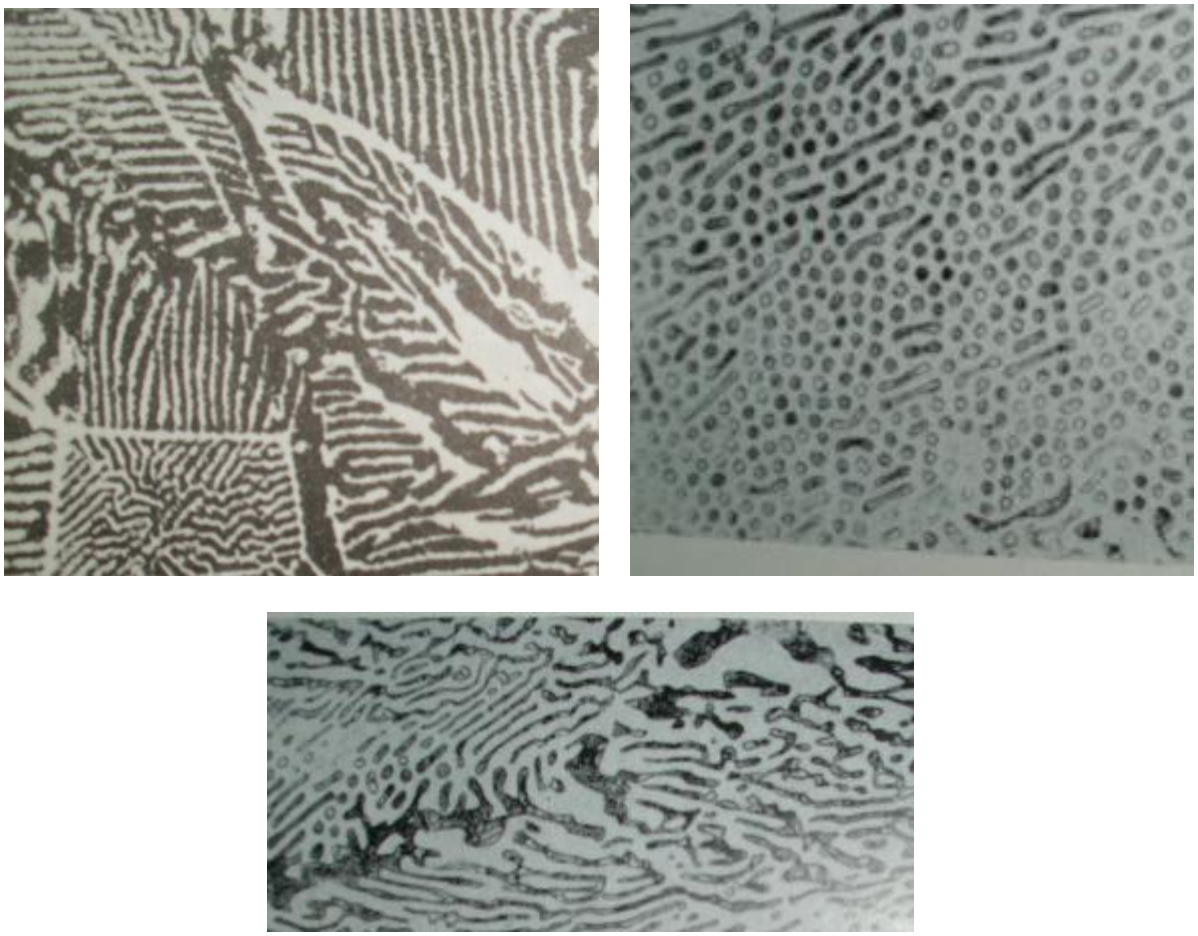
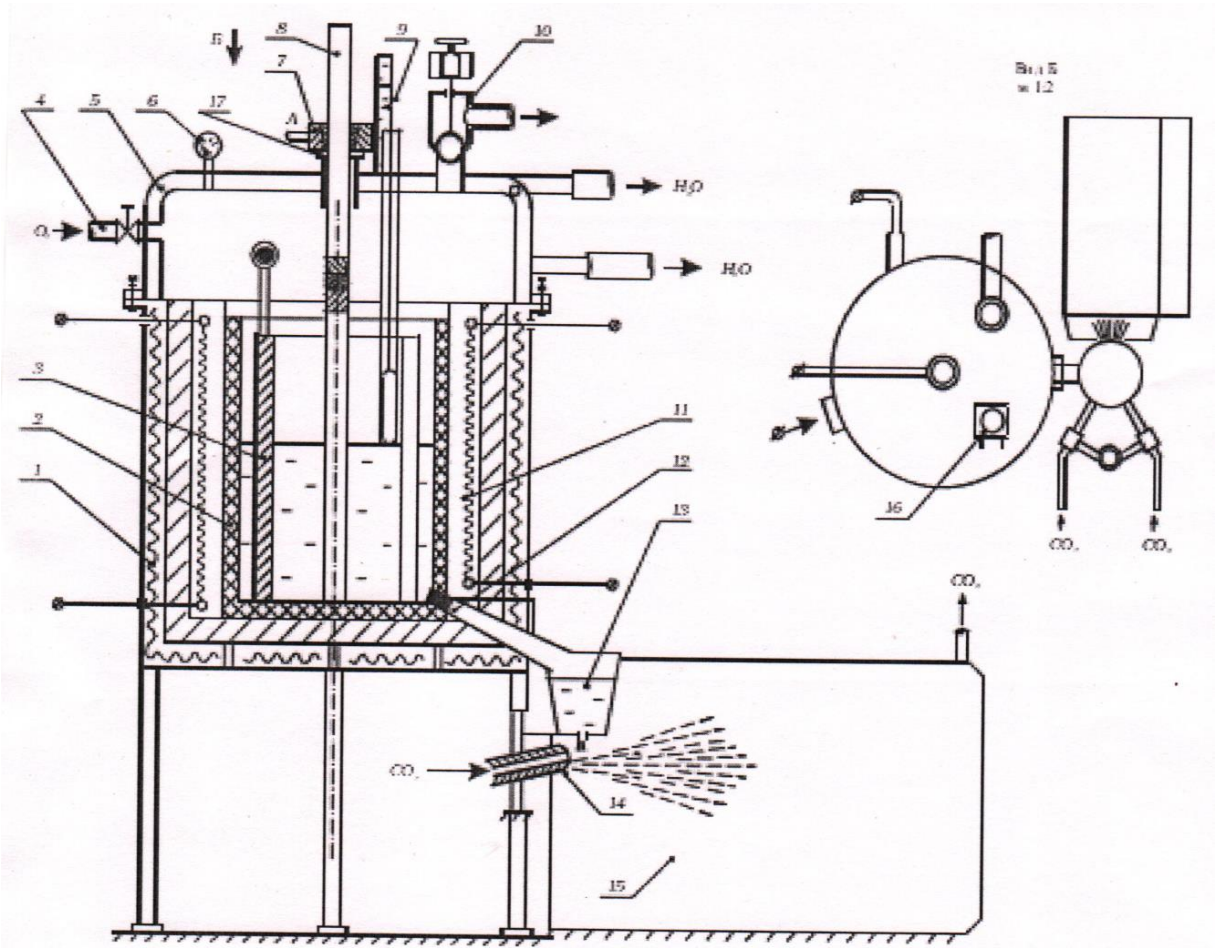


Рисунок 1 – Микроструктуры эвтектических сплавов

Как видно на фотографиях микроструктур закристаллизовавшихся эвтектик - это высоко дисперсные многокомпонентные смеси, получившиеся в результате одновременной кристаллизации из эвтектики компонентов сплава. У таких смесей высокая удельная поверхность раздела фаз, то есть огромная удельная поверхность межфазных границ. А эти границы обладают высоким уровнем поверхностной энергии, благодаря скоплению в этих зонах всех видов кристаллических дефектов: дислокаций, скопления примесей- точечных дефектов: вакансий и т.д.

Таким избытком энергии объясняется низкая температура плавления, можно сказать, что эти зоны представляют аморфный материал-загустевшую жидкость. А почему у

такой затвердевшей жидкости стехиометрическое соотношение компонентов до настоящего времени остаётся загадкой.



1 - корпус с теплоизоляционной футеровкой, 2 - Тигель, 3 и 8 растворяемые электроды, 4 - вентиль, 5 - крышка с водяным охлаждением, 7 - токоподвод, 8 - расходуемый электрод с загрузочным устройством брикетов феррофосфора, 9 - датчик уровня расплава, 10 - аварийный клапан, 11 - нагреватели,12 - лётка, 13 - ковш-накопитель, 14 - распылитель эвтектики (расплава),15 - камера сбора порошка эвтектического сплава с защитной атмосферой, 16 - регулятор давления в реакторе

Рисунок 2 – Установка электролизного получения эвтектики Fe-Fe_2P

1. Технология стабилизации химического состава феррофосфора

В данной работе изучалось получение сплава метастабильной эвтектики Fe_2P – αFe, применяющейся в технологии изготовления биметаллических изделий [1], коррозионно стойких защитных покрытий [2].

Металлургический процесс получения такого сплава сопряжен с техническими трудностями. Получение сплава метастабильной эвтектики возможно только по порошковой технологии, то есть в начале получают порошки феррофосфора и железа, затем их брикетируют и нагревают брикеты до плавления [3] . Известен другой способ получения эвтектического сплава Fe_2P –αFe [3, 4] , в котором порошок феррофосфора обжигают в кипящем (псевдоожиженном) слое до обесфосфоривания с нужной концентрацией фосфора - 12,5%.

В данной работе изучалась возможность получения эвтектического сплава Fe_2P – αFe без стадии получения порошков. Было запланировано использовать электролитическое растворение анода из феррофосфора с 12,5% фосфора, улавливание

фосфорного ангидрида и осаждение на катоде чистого железа. Электролизер представлял собой обычную печь – ванну с двумя электродами, трансформатором тока, выпрямителем со стабилизатором напряжения. В тигле печи первоначально расплавили механическую порошковую смесь эвтектического состава в количестве 200 г для получения жидкой ванны. Затем в полученный расплав погружали электроды: железа (сварочная проволока СВ08) и феррофосфора, подключили постоянное напряжение 20 В. Анодом являлся электрод из феррофосфора, катодом электрод из стали СВ08. Величина тока изменялась по мере увеличения объема жидкой ванны, вследствие увеличения рабочей площади электродов, благодаря возрастанию объема расплава в ванне и возрастанию глубины погружения электродов в расплав. Обнаружен интересный факт, что при таком электролизе наблюдается интенсивное растворение и анода, и катода в электролите эвтектического расплава Fe_2P –αFe при $950^{O}C$. Оба электрода растворяются практически с одинаковой скоростью, вместо ожидаемого осаждения на катоде чистого железа.

Такое явление заставляет рассматривать процесс растворения анода и катода в эвтектическом расплаве под воздействием постоянного электрического тока по – новому. Обычный электрохимический процесс делится на анодный и катодный. Анодный процесс это окисление:

$$M - ne^- \rightarrow M^{n+},$$

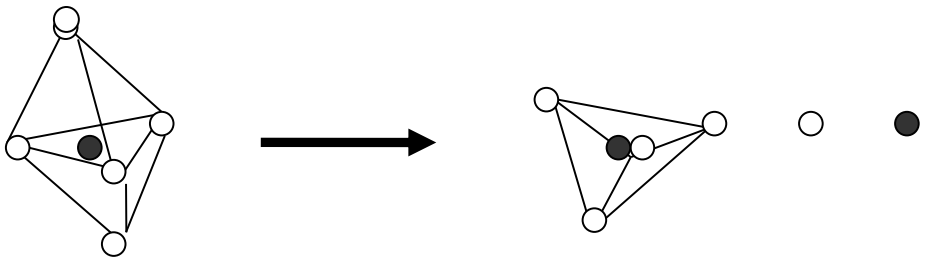
Катодный процесс это восстановление:

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M^{O}.$$

Предлагаем свое представление о механизме растворения электродов. Учитывая атомное строение эвтектического расплава, представляющего собой полимеризованные комплексы Fe $[Fe_3P]$ [3,5], состав которых соответствует составу эвтектики Fe_2P –αFe, то есть 12,5% P - основа Fe. Следует отметить, что растворение фосфидов железа Fe_2P осуществляется по следующей схеме:

$$3\ Fe_2P \xrightarrow{\text{растворение}} Fe\ [Fe_3P] + 2Fe^{3+} + 2P^{5}$$

Структурно это выглядит так:



$3\ Fe_2P$ $\qquad$ $Fe\ [Fe_3P]$ + $2Fe^{3+}\downarrow$ + $2P^{5}\uparrow$

Растворение начинается преимущественно по границам зерен феррофосфора, то есть анода, что вызывает повышение концентрации фосфора в расплаве. Состав расплава смещается в за эвтектическую область. Под воздействием электрического тока происходит перенос ионным потоком частиц зерен, попавших в расплав, к катоду, где происходит контактное плавление – поочередное растворение железа и феррофосфора в расплаве, как в классическом механизме плавления эвтектических сплавов [6, 7, 8, 9].

Избыток концентрации электронов на катоде, и в при катодной области влечет за собой ослабление межатомных связей в комплексах, что приводит к образованию ионов железа и фосфора. Ионы фосфора адсорбируются поверхностью катода, то есть железа. Фосфор диффундирует по границам зерен, насыщая их до концентрации равной эвтектической -12.5% Р. В результате границы зерен железа расплавляются, и частицы зерен железа попадают в расплав.

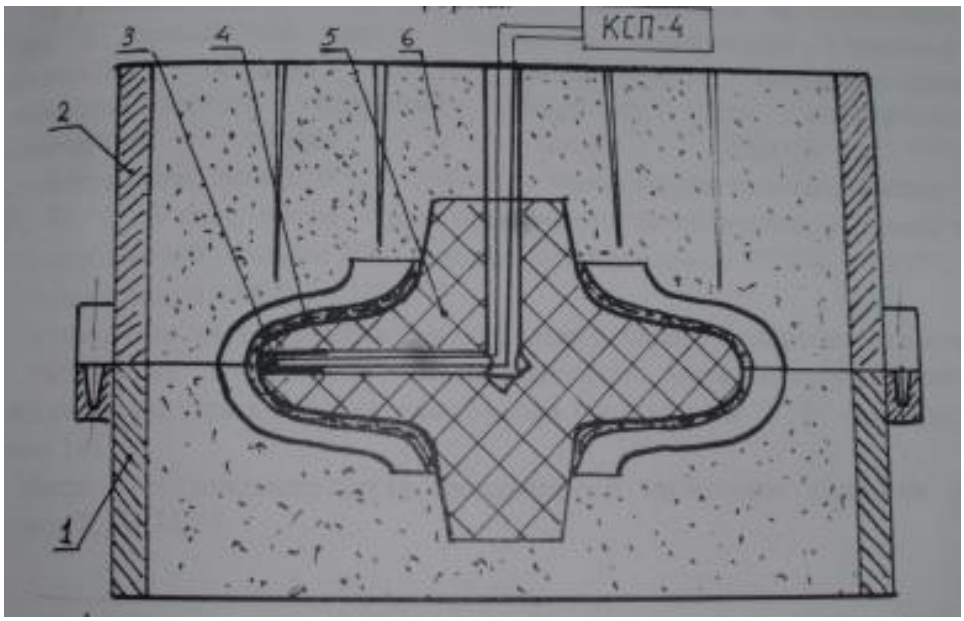
Одновременное присутствие частиц зерен фосфора и частиц зерен железа, имеющих огромную удельную поверхность, способствует их растворению с большой скоростью. Вследствие этих процессов объем расплава быстро увеличивается.

Скорость электролитического растворения на порядок выше скорости плавления порошковых брикетов, а удельные энергетические затраты на получение эвтектического расплава снизились в 7-8 раз.

2. Технологии получения биметаллов наплавкой и методом литья с флюсующей добавкой из эвтектического сплава

Получение эвтектического сплава железо — фосфид железа (мета стабильной эвтектики) послужило основой создания технологии для производства деталей центробежных насосов из серого чугуна с защитным покрытием из железо-хром - фосфористого сплава с высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью. Технология была внедрена в Зыряновском СЦК при изготовлении насосов для «Золотой секции» выщелачивания золота.

Сущность и преимущества показаны на рисунке. Поверхность литейной формы, подлежащая защите покрывалась композицией из порошков хромо никелевых сплавов с флюсом из эвтектического сплава железо - фосфид железа с связующим. Элемент формы после нанесения слоя композита просушивался и прокаливался при 400^0С Форма собиралась и в нее заливался расплав чугуна (Рисунок 3) При кристаллизации отливки на рабочей поверхности детали насоса получали защитный слой от 2 -до 4 мм. (Рисунок 4) Срок службы деталей насосов увеличился в 6-9 раз.



1 - нижняя опока, 2 - верхняя опока, 3 - термопара, 4 - композитное покрытие на стержне формы, 5 - стержень литейной формы, 6 - формовочная масса [3]

Рисунок 3 – Схема литейной формы Улитки – корпуса центробежного насоса

x2

Рисунок 4 – Макроструктура биметалла [3].

3. Электролизное рафинирование в получении высокочистых металлов

Энергетический «бум» возникший с созданием солнечной энергетики повысил потребность создания более эффективных технологий производства высокочистого кремния «Солнечного» качества — это кремний с чистотой 99,99 -99,999 % Si. Производство такого кремния осуществляется при высоких температурах- выше 1410^0С и является энергоемким. Возникла идея использовать свойства эвтектических расплавов и электролизом выращивать кристаллы высокочистого кремния из за эвтектического расплава. Рафинирование технического кремния в электролите из эвтектики осуществляется при более низких температурах . Изменяющийся состав электролита — эвтектического расплава, требует высокой точности регулирования электродным потенциалом и осуществлять рафинирование в несколько стадий. В этих процессах большое поле деятельности для электрохимиков.

Заключение

Проведенный комплекс исследований и апробация технологий в производственных условиях подтвердили перспективность использования эвтектических расплавах в технологиях получения специальных композитов, биметаллов, высокочистых металлов и полупроводников. Снижение энергозатрат на реализацию технологических процессов благодаря особенностям эвтектик- низкая температура плавления, высокая химическая активность в массообменных процессах- служат основой для экономической эффективности производств, использующих перечисленные технологии.

Источники

1 Патент РК №7111 Способ получения биметаллических отливок со слоем основного металла из чугуна. // Протопопов А.В.и др. опубл.15.02.1999, бюлл.№2.
2 Протопопов А.В., Байдельдинов М.У., Алыбаев Ж.А., Жантасов К.Т. Технология наплавки защитных покрытий на рабочие поверхности кессонов шахтных печей. //КИМС -2001 -4. с. 53-58.
3 Протопопов А.В., Молдабеков Ш.М. Энергосберегающие технологии переработки феррофосфора. Алматы: КІТАП ПАЛАТАСЫ, 2001.- с.120.

4 Протопопов А.В., Сулейменов Э.А. и др. Получение фосфорной кислоты обжигом порошковых брикетов из феррофосфора и железа.// Наука и образование Южного Казахстана. 1988. №6 .-с. 117-120.
5 Протопопов А. В. Структура металла метастабильной эвтектики (Fe_2P-α Fe).//КИМС-2001-5.с.57-59.
6 Залкин В. М. О современном состоянии теории эвтектик.//Физическая химия.1984.№6–с.1320- 1328.
7 Залкин В. М. О микрогетерогенном строении эвтектических сплавов в жидком состоянии. - Журнал физ. химии, 2005, 79, < 4, с. 763-765.
8 Ершов Г. С., Черняков В.А. Строение и свойства жидких и твердых металлов.- М.: Мир. 1967.- 333с.
9 Гуляев А.П. Металловедение. М. – Металлургия .1983.-560с.

Мұнай қалдығын модификатор ретінде күкіртті цемент алуда қолдану

Сатаева С.С., Имангалиева А.У.
(Жәңгір хан атындағы БҚАТУ, Орал, Қазақстан)

Мақалада мұнайдың ауыр қалдығы мазутты күкіртті цемент алуда қолдану қарастырылған. Атырау Мұнай Өңдеу Зауытынан шыққан техникалық күкірт МЕМСТ 127.2-93 бойынша зерттелген. Модификатор мазуттың көрсеткіштері МЕМСТ 10585-99 бойынша анықталды. Мазутта күкіртті еріту арқылы күкіртті цемент алудағы негізгі компонент біртекті масса алынды. Ол алынатын мақсатты өнімнің беріктігін, суға төзімділігін, адгезиясын және т.б. қасиеттерін арттырады.

Кілт сөздер: техникалық күкірт, мазут, модификатор, негізгі компонент, эксплутациялық қасиеттер.

1. Кіріспе

Қазақстан өзінің жер қойнауындағы маңызды минералдық шикізат түрлерінің байлығымен әлемге әйгілі. Қазба байлықтарынан Менделеев кестесіндегі 105 элементтің 70 – тен астамының мол қоры барланған және қазіргі уақытта 6 мыңға жуық кен орындары игерілуде.

Ал шөгінді түріндегі пайдалы қазбалардың дүниежүзілік қорда ойып аларлық орны бар. Атап айтқанда, бүгінгі күні ғаламдық мұнай қорының 3%-на ие Қазақстан, әлемдегі мұнайға бай 15 елдің қатарына кіреді. Мұнай газды аудандар еліміздің 62% аумағына орналасқан және 80-нен астамы игеріліп отырған 172 мұнай кен орындарын қамтиды. Мұнай қорларының 90%-дан астамы– Теңіз, Қашаған, Қарашығанақ, Өзен, Жетібай, Жаңажол, Қаламқас, Кенқияқ, Қаражанбас, Құмкөл, Солтүстік Бозащы, Әлибекмола, Орталық және Шығыс Прорва, Кенбай, Королевское ірі кен орындарына шоғырланған. Кен орындары Қазақстанның 14 облысының алтауында орналасқан. Олар Ақтөбе, Атырау, Батыс Қазақстан, Қарағанды, Қызылорда және Маңғыстау облыстары. Бұл ретте, көмірсутектері қорларының шамамен алғанда 70%-ы Қазақстанның батысында топтасқан [1].

Аумағында 930 млн. тонна өнеркәсіптік санаттағы қорлары бар 75-тен астам кен орындары ашылған Атырау облысы барланған мұнай қорларына ие. Облыстың ең ірі кен орны – Теңіз (бастапқы алынатын қорлары – 781,1 млн. тонна). 150 млн. тоннаға жуығы қалған кен орындарының үлесіне тиеді. Американдық мұнай институтының (IPC) мамандары Теңіз кенішінен алынатын майды зерттеген IPC сарапшылар, оның Brent пен Urals-тың да сапасынан жоғары екенін айтады [2].

Әйтседе, Теңіз Шевройл (ТШО) мұнайы мен ілеспе газында күкіртті сутегінің шамамен 14% - ы бар. Ілеспе газы бар мұнай зауытқа келіп түскен кезде, оларды сепарациялайды және одан әрі күкіртті сутегі Клаус қондырғысына түседі. Онда күкіртті сутегі суға және күкіртке ыдырайды. Содан кейін сұйық күкірт түйіршіктеуге жіберіледі немесе цистерналарға немесе күкірт карталарына құйылады. Өйткені, күкірт қоршаған орта мен адам денсаулығына зиянды. [3].

Мысалы, жеке элемент күйіндегі күкірт тотығып, оксидке айналады. Осы газ атмосфераға түсіп, әрі су буымен қосылып одан күкірт қышқылы түзіледі. Құрамында қышқыл бар тұмандықтар жауын түрінде биосфераға түсіп қауіпті зиян келтіре бастайды. Сол сияқты отынды жаққан кезде күкірт қышқылы түзіліп, ауа ағысымен алыс жерлерге жетіп, күтпеген аймақтарда да фауна мен флораға, адам баласына зиян келтіріп отырады.

Ал, күкіртті аудан тұрғындарына созылмалы кератоконъюнктивиттер, асқазан ішек жүйесі бұзылуы, жиі себепсіз бас ауруы, ұйқысыздық, бас айналуы және тұрақты күш төмендеуі сияқты аурулар тән [4].

Сондықтан, қазіргі уақытта ТШО кенішінен шыққан техникалық күкіртті Атырау Мұнай Өңдеу Зауыты (АМӨЗ) өңдейді. Аталмыш кәсіпорын күкірттің 4 түрін шығарады: түйіршіктелген, қабыршықтанған және Қытай стандарттары бойынша сұйық және комалы.

Күкіртті қолдану салалары: күкірт қышқылын өндіру, минералды тыңайтқыштар өндірісі, күкірт бентонит өндірісі, күкірт бетонын өндіру, күкірт цемент өндірісі, эбонит өндірісі, каучук өндірісі, түтіндік оқ-дәрі мен пиротехникалық снарядтар өндірісі, бояу өндірісі, фунгицид-өсімдік зиянкестерімен күресу үшін, фармацевтикада-жақпа дайындау үшін, жүн сапасын жақсарту үшін қой жеміне қосу. Сонымен қатар, күкірт, 30 мың түрлі өнім өндіру кезінде қолданылады. Бұл фосфатты тыңайтқыш, қағаз, резеңке, асфальт, бояу, тоқыма, пластмасса және тіпті косметика саласы болып табылады. Сондай-ақ, күкірт қышқылы уран кенін сілтілеу үшін қолданылады.

Жоғарыда аталған салалар ішінен, күкіртті цемент алуда қолдануға болады. Себебі, цемент - бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы өндірісінде кеңінен сұранысқа ие байланыстырғыш материал [5].

Күкіртті цемент - термопластикалық тұтқыр, балқытылған күкіртке ұсақ дисперсті толтырғыштың қоспасын енгізу арқылы алынатын материал. Күкіртті цемент технологиясы 130 - 140 ° С кезінде күкіртті балқытуды көздейді. Күкірт цементінің металдарға жақсы адгезиясы бар, төмен электроөткізгіштік және қышқылдарда жоғары төзімділікке ие. Бұл цемент ауыр толтырғыштардың негізінде орташа тығыздығы 2300 - 2400 кг / м^3 және қысу кезіндегі беріктілік шегі 30 – 35.

Күкірт цементі түрлі химиялық аппараттарды плиткалармен қаптау кезінде тұтқыр материал ретінде, сондай-ақ қышқылға төзімді плиткалық едендердің тігістерін толтыру үшін қолданылады. Күкіртті цемент H_2SO_4, 40 % HNO_3 және кез-келген концентрациядағы органикалық қышқылдардың әсеріне төзімді. Бірақ сілтілі ортада ериді. Күкіртті цементтің эксплутациялық қасиеттері басқа цементтерге қарағанда жоғары. Күкіртті цемент өндірісінде тауарлық күкірт орнына құрамында күкірті бар жыныстарды қолдануға болады. Толтырғыштар ретінде ұнтақталған кремнеземисті материалдарды және т. б. қоспаларды қолданады [6].

Күкіртті цементтің құрамы әр түрлі ғылыми әдебиеттер түрліше берілген.

Көптеген әдебиеттерде күкіртті цементті техникалық күкіртпен тиоколдың қоспасынан алады.

Профессор Сабиров Р.Ф. зерттеуінше, күкіртті цемент - қышқылға төзімді толтырғыш және пластификатор-термопрен немесе тиоколмен күкірттің қоспасы [7].

«Күкірт цементін дайындау үшін бастапқы материалдар: техникалық күкірт (МЕМСТ 127-64), қышқылға төзімді жұқа ұнтақты толтырғыштар (кварц құмы, андезит ұны, ұнтақ тәрізді графит және т. б.) және пластификатор (тиокол, термопрен және т. б.) болып табылады», - дейді күкіртті цемент өндірісін зерттеуші Ф. Андреасаның «Химиялық технология» атты еңбегінде [8].

Жоғарыдағы әдебиеттерге шолу жасай отырып, эксплутациялық қасиеті жоғары күкіртті цемент алу үшін герметик ретінде қолданылатын тиокол қоспасының бағасы қымбат және қолжетімсіз. Сондықтан, аталған қоспаны мұнай қалдығы мазутпен алмастыруға болады.

2. Тәжірбиелік бөлім

Зерттеу объектісі ретінде АМӨЗ техникалық күкірті пайдаланылды, ол 1 – кестедегідей сипаттамаға ие:

1 кесте – АМӨЗ техникалық күкіртінің сипаттамасы

Р/С	Көрсеткіштер	Сан мәні
1	Күкірт масаның құрамы, %	99,98
2	Күлдің саны, %	0,02
3	Тығыздығы, кг / м^3	1860
4	Күкірт сутегінің құрамы, мас.%	0,001

Кестеде көрсетілгендей, АМӨЗ техникалық күкірті МЕМСТ 127.2-93 стандартына сай. Енді зерттелінген күкіртке модификатор қосылды. Модификатор сипаттамасы 2 – кестеде көрсетілгендей.

2 кесте – Модификатор мазуттың сипаттамасы

Р/С	Көрсеткіштер	Сан мәні
1	Мазуттың тығыздығы, кг / м^3	899-960
2	Тұтқырлық, 60 ^{o} С	33,2 - 40,5
3	Иод саны, мг 100 г КОН	1,86 - 3,50

Кестеде модификатордың негізігі көрсеткіштері көрсетілген.

Жұмыстың әдістемесі: ерітінді компоненттерінің массалар арақатынасы: күкірт 90-98 %; модификатор 2-10 %. Модификатор ретінде 10 - 60 ° С температурада айналатын электромагниттік өріспен алдын ала өңделген мазут қолданылды. Модификатор, мазут 300-350° С температурада құйынды қабат аппараты арқылы алдын ала өңделді.

1800 г мөлшеріндегі техникалық күкірт 140-150 ^{o} С температураға дейін қыздырылды. Күкірт массасына 2% мөлшерінде модификатор енгізілді. 120-150° С температурада 1-2 минут бойы біртекті ерітінді пайда болғанға дейін құйынды қабат аппаратының капсуласына 5 сек. қыздырылды. Полимерлі күкірттің құрамы 15% құрайды [9].

Полисульфидтердің ұзын тізбектерінен тұратын сополимерлі күкірттің пайда болуына әкелетін дициклопентадиенмен (ДЦПД) күкірттің химиялық өзара әрекеттесуі жүрді. ДЦПД-мен күкіртті полимерлеу реакциясы күкіртті және модификаторды 30-40 минут бойы 130-149,5 ^{o} С температура аралығында араластыру кезінде жүрді. Қатаю кезінде температураның өзгеруіне және қоршаған ортаның басқа да әсеріне әсер етпейтін берік масса пайда болды.

Суретте көрсетілгендей, модификатор ретінде мұнай қалдығын пайдалану оның күкіртпен химиялық өзара әрекеттесуімен байланысты. Ол оның полимерлік күкірттің ұшына қосылуынан, оның байланыстарының қанықтырылуынан, полимерлеу процесінің үзілуі және оны осы жағдайда тұрақтандырудан көрінеді.

Құйынды қабат аппаратындағы модификатормен күкірттің химиялық өзара әрекеттесуі жылу әсерінің елеулі ұлғаюынсыз жүреді. Бұл күкірт цементін өндіру технологиясын едәуір жеңілдетеді және зиянды заттардың, мысалы, күкіртсутектің шығарылуына әкеп соқпайды.

Алынған біртекті масса күкіртті цемент өндірілуде негізгі компонент. Ол алынатын мақсатты өнімнің беріктігін, суға төзімділігін, адгезиясын және т.б. қасиеттерін арттырады.

Осылайша, құйынды қабат аппаратында күкірт цементін алудың ұсынылатын тәсілі басқа әдістермен салыстырғанда, реакция ұзақтығын 100 еседен артық

қысқартуға мүмкіндік береді. Бұл энергия шығынын едәуір үнемдеуге әкеледі. Жоғары молекулалық қосылыстардың күрделі қоспасы болып табылатын ауыр қалдық мазутты модификатор ретінде пайдалану, арнайы қымбат тұратын және тапшы қоспа тиоколды алмастыруға, сапалы күкірт цементін алуға мүмкіндік береді.Бұл күкірт цементінің айтарлықтай арзандауына және оны өндіру технологиясын жеңілдетуге әкеледі.

Әдебиеттер

1 https://kk.wikipedia.org/wiki
2 И.Қ.Тойбаев, Қ.А.Жұбанов «Химиялық технологияның негіздері», А, -1994, 96 б.
3 А.В.Белоцвесон, С.Д.Бесков «Химическая технология» М, 1976, 123 б.
4 И.И.Мухленов, Д.А.Кузнецов, А.Я.Авербух. «Обшая химическая технология» М, 1977, 145 б.
5 И.И.Мухленов, К.В.Алтухов, Е.С.Тумаркина «Химическая технология», М, 1985, Б. 140-145.
6 И.И.Мухленов, А.Е.Горштейн, Е.С.Тумаркина «Основы химической технологий » М, 1991, 78 б.
7 Сабиров Р.Ф. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. Том 3. Книга 2, Б. 185-198.
8 Ф. Андреасан. «Справочник химика 21 Химия и химическая технология», М, - 140 б.
9 А.П. ЖуравлевВ.Д. ЩугоревВ.И. ГераськинВ.Н. КоломоецН.А. Страхова «Способ получения серного цемента» патент, 1999.

Основная проблема при разработке технологий, обеспечивающих охрану окружающей среды

Тельбаев С.А.[1], Шарипов Р.Х.[2], Сулейменов Э.Н.[2]
([1]РГП «НЦ КПМС РК» г. Алматы, Казахстан, [2]АО «КБТУ», г. Алматы, Казахстан)

В статье приведены некоторые данные, учет которых может значительно повысит энергетическую эффективность технологических процессов, снизить расход компонентов и сырья, и обеспечить большую сохранность окружающей среды.

Ключевые слова: энергия, электрический ток, структура водных растворов, механизм передачи тепла.

В конце XX века стало очевидным, что рациональное использование невозобновляемых природных ресурсов и защита окружающей среды, в особенности от вредных для живых организмов веществ, являются практически одной проблемой. Наиболее ярко это видно при анализе химических и металлургических технологий, где полное использование минерального сырья может снять все экологические проблемы отраслевых технологий. В цветной металлургии и химической промышленности основные технологические процессы связаны с реакциями в растворах и расплавах и фазовыми переходами. Знания о строении жидкости приобретают для совершенствования технологии особое значение. На наш взгляд необходимо рассматривать жидкости с единых позиций и единых физических принципов, однако в литературе превалирует подход, в основе которого лежит разница в химическом составе жидкости (растворы, преимущественно водные: расплавы, органические жидкости, жидкие металлы и т.д.). Такой подход имеет преимущества, но не обеспечивает фундаментальные выводы о строении жидких систем. Технология требует знания закономерностей и зависимостей изменения в количестве реагирующих компонентов для создания теоретической базы производства. Менделеев отмечал необходимость увязать различные физические и химические свойства веществ и получить уверенные суждения о структуре жидких систем. Им было показано, что при изменении физико-химических параметров системы в жидкости могут иметь место преобразования микроструктуры, которые влияют на химические свойства системы. В XX веке накоплен огромный экспериментальный материал, который наглядно демонстрируют практическую ценность таких исследований, которые заключаются в том, что реальные представления о структуре компонентов конденсированных систем дадут возможность целенаправленно создавать технологические приемы использования жидкости в качестве среды для проведения химических реакций, существенно расширить арсенал методов, используемых в металлургии и химической технологии, дадут возможность правильно оценить химическую устойчивость межмолекулярных химических соединений (например, металлургических шлаков) и найти рациональные пути их использования в качестве участников химических превращений и др. Такой подход позволит приблизится к решению основных проблем, обеспечивающих сокращение технологических операций, сокращения расходов реагентов и энергии, что кардинальным образом повлияет на снижение загрязнения окружающей среды. С конца XX века особые надежды стали возлагаться на нанотехнологии. В основе надежд на нанотехнологии лежала кажущаяся возможность решить проблемы с производством новых материалов с заранее заданными свойствами, используя контролируемое построение микроструктуры новых материалов и прогнозирование хода технологических процессов. В этом модном научном направлении были изданы многочисленные монографии, статьи и разрабатывались многочисленные технические решения по созданию инновационных материалов и инновационных технологий.

Прошло более 10 лет и мировая научная общественность убедилась, что «нанотехнологии», в том виде как они рекламировались, не могут обеспечить массовое производство необходимых продуктов и материалов, а в основе получения инновационных материалов лежат обычные физико – химические или химические процессы, связанные с фазовыми переходами. Как результат в 2016 году в Конгрессе США (Chemical & Engineering News, 2016, American Chemical Society, ISSN 0009-2347) лоббируется закон о химии и создана группа, в задачу которой входит разъяснения сенаторам значения химии для промышленного производства и экономики в целом. Фактически это означает, что надежды, связанные, с нанотехнологиями, не оправдались. Поэтому в ряде стран предпринимаются большие усилия для решения насущных задач в актуальных направлениях. Так, например, в Китае в 2014 году на финансирование исследований и технических разработок потратили 2% своего валового внутреннего продукта - $ 345 миллиарда. Для сравнения 28 стран-членов ЕС за это же время - $ 334 миллиарда. В Китае наблюдается постоянный рост финансирования науки: 0,9% ВВП в 2000 году и более чем 2% в 2014 году. При этом правительство КНР уделяет гораздо большее внимание фундаментальной науке и создало финансовые учреждения для поддержки ученых, работающих в этой области исследований. Расходы США пока остаются стабильными – в 2000 году 2,5% и 2,7% ВВП в 2014 году. В средствах массовой информации научных сообществ отмечается, что правительство Индии решительно поддерживает различные научные начинания в фундаментальных и прикладных исследованиях. Странами с развитой научной инфраструктурой целенаправленно организовывается привлечение к исследованиям дееспособных ученых всего мира – глобализация научных изысканий. Так, например, у журналов Американского химического общества две трети читателей и авторов работают за пределами США. За последние пять лет этими журналами опубликовано 48 000 статей из Бразилии, Индии, Китая и Южной Кореи. Это говорит о глобальной организации исследований в актуальных научных направлениях и о попытках решить проблему «штурмом» (частью этого «штурма является применение статистики в оценке результатов деятельности научных организаций, подразделений, университетов и отдельных ученых). Что приводит к неоправданно высоким затратам человеческого труда и завышенным финансовым расходам. Так, чем же объяснить сложившуюся ситуацию? **Причина кроется в наличии кризиса в естествознании.** Как ни странно, увеличение числа экспериментальных данных, которые с точки зрения существующих представления считаются аномальными, обуславливают все большее внимание экспериментальному решению актуальных задач в научных исследованиях. Между тем, это обстоятельство должно диктовать необходимость развития глубоких фундаментальных исследований с целью пересмотра некоторых научных положений и теорий, которые считаются незыблемыми. Имеющиеся в литературе описания различных видов энергии (электрической, тепловой, световой и др.) имеют разночтения, механизм передачи различных видов энергии также не может считаться удовлетворительным с научной точки зрения. Особенно ярким примером является трактовка механизма транспорта электрического тока через неорганические водные растворы и высокотемпературные оксидные расплавы, хотя реальный взгляд на эту проблему имеет не только фундаментальное, но и большое практическое значение. Детальное рассмотрение трактовки вопроса об электропроводности конденсированных систем привело к неожиданному результату. В известной научной, научно-технической литературе и патентных исследованиях отсутствует четкая формулировка понятия «электрический ток», вернее – «электрическая энергия». И здесь четко обозначена основная проблема при разработке технологий, обеспечивающих эффективное использование энергии в технологических процессах, в комплексном использовании не возобновляемых источников энергии и минерального сырья, что напрямую связано с проблемой охраны окружающей среды. Эта проблема может быть сформулирована

следующим образом: **отсутствие реального взгляда на взаимодействие между материальными объектами и механизм энергообмена в ходе взаимодействия.**

А проблему можно было избежать если при создании технических решений в металлургии и химии учитывать теоретические выводы из работ М. Фарадея, которого отличал реалистический подход к анализу физико-химических превращений в реагирующих системах.

Наука была вынуждена вернуться к рассмотрению химии в качестве **«центра наук»** научные взгляды и работы М. Фарадея начали играть решающую роль в развитии представлений о природе химической связи и практического применения химических процессов. Так, например, в XX веке накоплен огромный экспериментальный материал, который подтверждает правильность взглядов М. Фарадея о воздействии электрического тока на химические реакции.

Ключевые тезисы работ М. Фарадея:

1. Идентичность энергетических проявлений при взаимодействии материальных объектов.

2. Дискретный характер электрического тока.

Понятие о дискретной природе электрического тока привело к открытию электрона и позволило использовать комбинацию параметров и геометрию сигнала электрического тока для организации необычных химических реакций. Положение об идентичности энергетических проявлений при взаимодействии материальных объектов показывает необходимость пересмотра научных положений о механизме теплообмена (и, вообще, энергообмена) между материальными объектами.

Современной наукой накоплен огромный экспериментальный материал, в том числе по необычному поведению конденсированных систем при влиянии различных энергетических воздействий, который дает основание для пересмотра основных фундаментальных положений физической химии и теоретической неорганической химии. Что, в свою очередь, позволит на новой фундаментальной основе создавать инновационные технологические процессы для различных отраслей промышленности.

Рассмотрение «аномальных» экспериментальных данных и экстремальных природных явлений диктует необходимость пересмотра существующих теоретических воззрений на химические, физико-химические и другие энергетические процессы в технологиях различного плана.

Исходя из основных положений работ М. Фарадея, можно сформулировать понятие «энергия», определить механизм теплообмена между материальными объектами, уточнить транспортные свойства физико-химических систем и определить механизм энергообмена между материальными объектами при их движении относительно друг друга и т.д. В этом направлении работают наиболее реально мыслящие ученые. Они обсуждают экспериментальные данные и явления природы, а не теоретические положения, которые рассчитать строго математически невозможно. Например, еще в начале XX века в своей работе Ф. Содди (Материя и энергия. Издательство «Природа», Москва, 1913 год, 182 с.) формулировал следующим образом: «….температура есть мера одного только вида тепловой энергии». Фактически, Содди предопределил «температуру» в качестве меры одного из движений материальных частиц. Говоря о теории флогистона, Содди указывал: «Самый дух химии толкал ее к чистому материализму. Позднейшие защитники теории флогистона совершили роковую ошибку, **<u>они его материализовали</u>**. С воцарением в науке весов и взвешивания, как критерия материального бытия, **флогистон, как материальная субстанция, был отвергнут, и сама теория попала в совершенно незаслуженную немилость**. А между тем в своей первоначальной форме он на столетие с лишком предвосхитил современное учение об энергии». Говоря о молекулярной природе веществ, Содди указывал: «Сложное соединение атомов….может обладать еще внутренним движением своих отдельных атомов относительно друг друга. Мы назвали

бы эти различные виды тепловой энергии «энергией пути», «энергией вращения» и «энергией качания. Следовательно, температура есть мера одного только вида тепловой энергии». Отсюда очевидна ошибочность взглядов физиков на структурно-энергетическое соответствия в реальных физико-химических системах. Между тем, еще в своей докторской диссертации Д. И. Менделеев обращал внимание на необходимость изучения строения жидких систем для выяснения структуры гидратов спиртов «неопределенного состава». И что «определенные химические соединения составляют только частный случай неопределенных химических соединений». Отсюда следовал вывод, что в растворе должны быть определенные химические соединения. Другими словами, на структуру этих соединений в растворе влияют энергетические воздействия.

Если учитывать изложенное выше и анализ существующего экспериментального материала, который затруднительно пояснять в строгом соответствии с имеющимися фундаментальными воззрениями и парадигмами то обозначаются следующие основные проблемы при разработке технологий, обеспечивающих охрану окружающей среды.

1. Ошибочность современных научных представлений на принцип формирования неорганических водных растворов. Даже по современным научным взглядам очевидно, что понятие «электропроводность» тесно связана с понятием «структура». А вопрос о типе проводимости и особенностях транспорта электрического тока через систему приобретает решающее значение для обоснования принципов формирования жидкости, т.е. для создания технических решений в металлургии и химии на основе более реалистических представлений о процессах в жидких средах. Для иллюстрации влияния электрического тока на границу раздела фаз металл/неорганический водный раствор мы производили растворение различных металлов в обычной термостатированной электроизмерительной ячейке в интервале температур 25-80°С. Напряжение составляло 1,0-3,2 вольта и ограничивалось возможностями ультразвукового генератора УЗГ-33. Сила тока составляла от 200 до 500 мА, скорость растворения росла пропорционально силе тока и составляла 0,5-4,3 мг/минуту.

При растворении молибдена в растворе калиевой щелочи показано:

– скорость растворения непропорциональна частоте тока и растворение прекращается при увеличении частоты тока;

– скорость пассивации электродов уменьшается с ростом силы тока и уменьшением частоты тока, при 500 мА и частоте ниже 50 Гц пассивация не наблюдается;

– скорость пассивации растет с повышением температуры, при 50°С она увеличивается от 4 до 10 раз в зависимости от концентрации щелочи, при повышении температуры до 74°С растворение молибдена прекращается;

– растворение прекращается при любых параметрах тока и концентрациях оксида калия при постоянном росте температуры после 75°С;

– растворение молибдена не происходит при любых параметрах тока, если концентрация оксида калия превышает 9 %;

– с последовательным повышением силы тока растет частота, при которой реакция полностью прекращается. Для температуры 25°С и 90 мА реакция прекращается при 66 Гц, 200-130, 270-250, 360-350, 450-400 Гц. Для 75°С и 200 мА – 160 Гц, 300-330, 500-700 Гц;

– активизация реакции происходит при частотах не совпадающих с частотами прекращения реакции. Например, для 90 мА это 20 Гц, 200 мА –30, 360-55, 450-70 и 500 мА при 90 Гц.

Особо следует подчеркнуть, что при температуре выше 75°С растворение молибдена не идет при любых параметрах тока и любых концентрациях калиевой щелочи. Растворение молибдена не происходит в растворе калиевой щелочи с концентрацией 10% весовых. Это напрямую указывает на наличие в растворе структуры, которая достаточно стабильна и требует определенных технических

решений для ее участия в технологическом процессе. Т.е., в данном случае необходимо устанавливать структуру, согласно Д. И. Менделееву «неопределенного химического состава».

2. При создании технических решений в современной металлургии не учитывается траектория движения «потока энергии» (в частности, электрического тока) в технологическом агрегате, что приводит к нерациональным энергетическим затратам. При исследовании реакции компонентов газовой фазы с оксидным расплавом нами установлено, что электрический ток проходит по границе раздела фаз твердое/жидкость и при этом вызывает направленную кристаллизацию компонентов оксидного расплава (рисунок 1). Аналогичная картина наблюдалась и в водном растворе, когда транспорт электрического тока по границе металл/раствор приводил к изменению формы цилиндрического электрода. Необходимо также подчеркнуть, что определенную роль в организации траектории потока электронов играет генерирование потока электронов химической реакцией между компонентами системы.

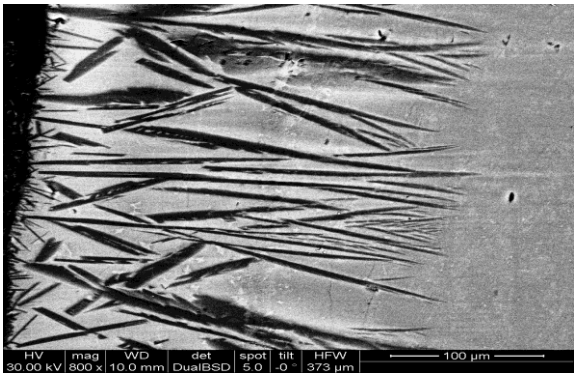
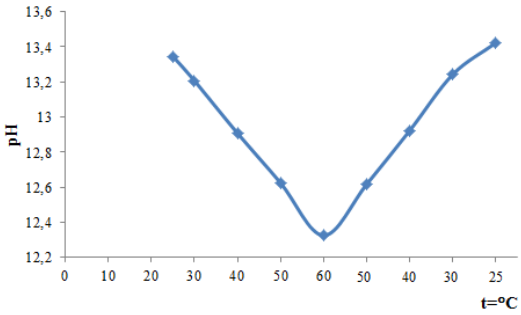


Рисунок 1 – Кристаллизация шлака на границе алунд - шлак

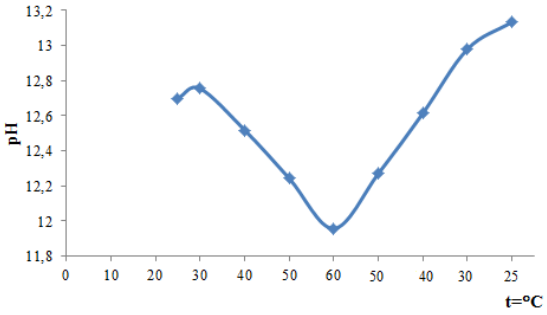
При некоторых химических реакциях сила тока в системе может увеличиваться в несколько раз или на порядок.

3. В ряде случаев при создании технических решений следует учитывать изменение кислотности неорганических водных растворов с изменением температуры. Нами были получены следующие данные. Как видно из графиков (рисунок 2) изменения pH исходного и продуктивного раствора концентрации 0,5M NaOH при изменении температуры, изменение кислотности исходного раствора с повышением температуры может изменяться довольно заметно. В научно-технической литературе нами не обнаружено достаточно четкого определения причин такого изменения кислотности раствора с изменением температуры. По определению, pH характеризует концентрацию ионов водорода в растворе. Однако предположить, что с температурой столь заметно меняется концентрация ионов водорода, не представляется возможным. Тем более, что при обратном ходе изменения температуры показатели pH практически приобретают исходное значение. Сам характер изменения pH, как следует из графиков, также не может быть определен зависимостью концентрации ионов водорода в растворе от температуры. Следует вывод, что наиболее вероятной причиной такого поведения этого параметра раствора кроется в изменении структуры неорганического водного раствора при изменении температуры. Т.е., изменение структуры соединения «неопределенного состава» Поэтому были проведены замеры pH при последовательном повышении и снижении температуры раствора.

Ниже приведены данные по изменению pH в зависимости от температуры. На рисунке 2 приведены данные для исходного и продуктивного раствора при концентрации гидроксида натрия 0,5M.



Исходный раствор 0,5М NaOH



Продуктивный раствор 0,5М NaOH

Рисунок 2 – Изменение pH раствора при изменении температуры

Как видно из данных измерений, изменение pH продуктивных растворов не носит обратимого характера. Это изменение отличается от поведения исходных растворов, что говорит о влиянии микроструктуры растворов на изменение pH с изменением температуры. Другими словами, сложность молекулярного состава растворов влияет на изменение его микроструктуры при изменении температуры или других энергетических воздействий. Поскольку микроструктура неорганических водных растворов чувствительна к изменениям температуры (даже в сравнительной узкой области температур 25-60^{0}C), то при создании технических решений это обстоятельство может играть существенную роль и должно учитываться при проведении исследований по созданию инновационных технологий в гидрометаллургии.

4. Согласно выводу М. Фарадея об идентичность энергетических проявлений при взаимодействии материальных объектов следует отметить, в современной физике при энергопередаче считается, что свет «переносится» фотонами, электрический ток – электронами и др. Тогда логично предположить наличие материальных частиц ответственных за передачу тепла. В таком случае технические решения в различных видах технологий должны учитывать особенности движения этих материальных частиц. Между тем, до сих пор в науке нет четко сформулированного понятия «энергия», как нет и четкого описания явлений, происходящих при передаче энергии от одного материального объекта к другому. Имеющиеся в литературе описания различных видов энергии (электрической, тепловой, световой и др.) имеют разночтения, механизм передачи различных видов энергии также не может считаться удовлетворительным с научной точки зрения. В истории химии существовала теория передачи тепла от одного материального объекта к другому с помощью некоей жидкости, которую называли «теплородом» или «флогистоном». Под флогистоном подразумевалась гипотетическая «сверхтонкая материя», якобы наполняющая все горючие вещества и высвобождающаяся из них при горении. Этот термин был введён в 1667 году Иоганном Бехером и независимо от него в1703 году Георгом Шталем для объяснения процессов горения. Флогистон представляли как невесомый флюид, улетучивавшийся из вещества при сжигании. Некоторые эксперименты с нагретыми в разной степени телами так хорошо описывались в рамках этой «флогистонной теории», что даже можно было предсказывать результаты процесса, если были известны начальные условия. По общепринятым определениям в научно-технической литературе, теплопередача является процессом переноса тепловой энергий от более нагретых частей тела к менее нагретым частям, что приводит к выравниванию температуры системы. При этом бесконечное малое изменение состояния системы при теплообменных процессах описываются фундаментальными уравнениями Гиббса. В фундаментальных уравнениях Гиббса функции состояния *U, H, A, G и S* выражают

энергетические характеристики, которые в явном виде не отражают непосредственную связь их с материальными составляющими системы. Следует подчеркнуть, что все эти названные функций являются также «понятийными выражениями», которые введены исследователями для описания **свойств системы состоящих из материальных объектов.** В этой связи химический потенциал, который включен в классические уравнения, выражает энергетическую характеристику и природу материального объекта. В рассматриваемом случае **химический потенциал отражает «энергетическую характеристику и природу частиц переносчиков теплоты».** Если состояние системы изменяется вследствие передачи тепловой энергии извне, то можно полагать, что изменяется химический потенциал системы за счет изменения количества **переносчиков теплоты — названных нами «теплотронами».** Очевидно, что сумма произведений химического потенциала переносчика теплоты (интенсивная величина) на изменение его количества или на число частиц (экстенсивная величина) представляет **величину тепловой энергии,** поглощаемой или выделяемой **в виде теплоты.** В результате переноса теплоты «теплотронами» и выравнивания «химических потенциалов» устанавливается тепловое равновесие в системе. Данное внутреннее равновесие косвенно характеризуется параметрами состояния, такими как **температура, давление, объем и др.,** что характеризует макроскопические свойства системы. При воздействии извне механической, электрической или тепловой энергии в системе протекает неравновесный процесс, и происходит выделение теплоты, т. е. «теплотронов», что приводит к изменению параметров *T, P, V, S* и др. В результате система переходит в другое состояние. В реальном мире тепловой поток имеет место и элементами этого потока (согласно , классическим уравнениям) являются элементарные частицы с соответствующим химическим потенциалом. **В этом отношении теория «теплорода» изначально базировались на материальной основе.**

Приведенные выше рассуждения были использованы для расчета массы «теплотрона». На основании использования термохимических данных теплоты сгорания водорода для закрытой системы вычисленная масса «теплотрона» составляет $5{,}15\text{-}10^{-36}$ кг. Рассчитанная скорость «теплотрона» в вакууме близка к скорости света и в зависимости от температуры составляет $3{,}0 \cdot 10^{7}$ - $3{,}0 \cdot 10^{8}$ м /с. Эти данные могут послужить для количественных расчетов при организации технологий с применением тепловой энергию.

Обобщая приведенные выше данные можно заключить, что:

1. В фундаментальных работах по физике нет четкого определения электрического тока как источника энергии для работы технических и технологических устройств.
2. Определения сущности электрических явлений и существа электрических зарядов в качестве материальных объектов не могут быть использованы химиками и металлургами для пояснения, прогнозирования и управления электрохимическими технологическими процессами.
3. Нет четкости в понимании соотношения электрическая энергия-тепловая энергия (или любой другой вид энергии) для анализа всей совокупности явлений, происходящих при химических процессах.
4. Отсутствует ясность в разделении электрохимических процессов в гетерогенных системах (например, электронный процесс на границе твердое-газ-электролит) и электрохимических процессов, протекающих непосредственно в растворе, хотя многие технические решения построены с использованием особенностей таких процессов.

Все усложняющееся понятие "сольватация ионов" и наличие различных моделей сольватных комплексов начинают входить в неразрешимые противоречия с фундаментальными законами природы (например, законом сохранения заряда, законом

кратных отношений и т.д.) В самом понятии «ионизация» довольно много разночтений, так, например, в даются следующие значения энергии положительной ионизации водорода, т.е. утрате атомом водорода электрона – 13,5 эв или 315 ккал, а отрицательная ионизация, т.е. приобретение атомом водорода электрона сопровождается выделением энергии. Возникает вопрос: почему диссоциация молекул воды должна происходить самопроизвольно и без затрат энергии. То же можно отнести и к диссоциации галогенидов и др. водородсодержащих соединений в воде. Растворение разных соединений происходит ведь и с поглощением и с выделением энергии !?

Решение некоторых из этих вопросов можно получить с помощью нестационарных энергетических воздействий на систему. Например, если электрический ток это и поток электронов (и других элементарных частиц), и поток атомов (групп атомов: кластеров, сиботаксических групп и др.), и поток химических соединений (молекул, групп молекул и макрообъектов), то нестационарные воздействия помогут выделить **энергетические** проявления этого транспорта или химические реакции, промотированные этим потоком.

Заключение

Приведены некоторые данные, которые демонстрируют недостаточность наших фундаментальных научных представлений для создания технологий в полной мере отвечающей экономии энергетических ресурсов и охране окружающей среды.

Растительные средства для хранения и обработки овощных культур

Умбетова А.К., Литвиненко Ю.А., Сейтимова Г.А., Бурашева Г.Ш.
(КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан)

На кафедре химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров КазНУ им. аль-Фараби многие годы проводятся исследования, по изучению БАВ растений Казахстана, установлению компонентного содержания и биологической активности, с целью выявления природных источников, для разработки препаратов сельскохозяйственного назначения.
Из ранее и вновь изучаемых растений на основе полифенолов было создано свыше 70 препаратов, которые были переданы на изучение ростовой, антивирусной, фунгицидной активностей овощных культур в Институт картофельного и овощного хозяйства НАН РК. Исследования вели на семенах районнированных сортов репчатого лука Октябрьский, столовой моркови Шантенэ, столовой свеклы Бордо, томата Факел, астры Дюшес белая. Испытанные препараты оказывают стимулирующие воздействие на прорастание семян овощных культур и конкурируют с известными стимуляторами роста.
Препараты, разработанные в КазНУ им.аль-Фараби рекомендованы в качестве противоопухолевых, антивирусных, антибактериальных средств, а также для борьбы с вирусными заболеваниями картофеля и повышения урожайности картофеля; ростовых веществ, повышающих энергию прорастания и стимулирующих корнеобразование трудно всхожих семян овощных культур; для защиты овощей при хранении от гниения, порчи.

Ключевые слова: Картофель, манжетка тяньшанская, препараты ПМК и ПМН, ХПС-11, *Chamaenerium angustifolium*, ХПС-19, фунгицидная активность, антивирусная активность

Президент РК Н.А. Назарбаев в своем послании народу Казахстана указал особое внимание на развитие аграрного сектора экономики, выдвинул конкретные задачи по продовольственной безопасности страны.

На кафедре химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров КазНУ им. аль-Фараби многие годы проводятся исследования, по изучению биологически активных веществ растений Казахстана, установлению компонентного содержания и биологической активности, с целью выявления природных источников, для разработки препаратов сельскохозяйственного назначения.

Известно, что картофель - основная пищевая культура, поэтому исследования по методам сохранности сельхоз продукций с использованием экологически безопасных препаратов, характеризующейся простотой в исполнении и низкозатратностью является актуальным.

Из ранее и вновь изучаемых растений на основе полифенолов было создано свыше 70 препаратов, которые были переданы на изучение ростовой, антивирусной, фунгицидной активностей овощных культур в Институт картофельного и овощного хозяйства НАН РК. Исследования вели на семенах районнированных сортов репчатого лука Октябрьский, столовой моркови Шантенэ, столовой свеклы Бордо, томата Факел, астры Дюшес белая. Испытанные препараты оказывают стимулирующие воздействие на прорастание семян овощных культур и конкурируют с известными стимуляторами роста.

Известно, что картофель является основной пищевой культурой, однако патогенные вирусы различной этиологии, паразитируя на нем, вызывают вырождение этой культуры. Особенно значительные последствия наблюдаются в экологически неблагоприятных районах, в том числе с повышенным радиационным фоном почвы и воздуха.

Потери урожая сельхоз продуктов вирусными заболеваниями могут достигнуть от 25-30% до 80-90%. Поэтому наиболее эффективным средством борьбы с вирусными заболеваниями является использование различных химических соединений, которые, подавляя инфекцию в растении, индуцируют и активируют его защитные механизмы. В связи с этим, поиск новых, эффективных, экологически безвредных препаратов, обладающих антивирусным иммунизирующим действием, актуален.

По результатам исследований 10 препаратов отобраны для дальнейших испытаний, как перспективные рострегулирующие средства, на способ их получения оформлены заявки на получение патентов РК, на некоторые получены авторские свидетельства СССР.

15 препаратов, полученных нами на основе полифенолов, обладают антивирусным, иммунизирующим действием и являются весьма перспективными в борьбе с вирусными болезнями картофеля. Препараты были испытаны в лабораторных и полевых условиях, в результате их применения урожай клубней картофеля увеличилось на 22,2-29,6%, в отдельных случаях до 63%. В отличие от известного препарата ТУР, применяемого для защитной обработки в концентрации 0,005%, что имеет важное экологическое и экономическое значение [1-3].

Ранее проведены исследования по созданию способа защиты картофеля от вирусных заболеваний с использованием малотоксичных материалов и изучение их влияния на различные вирусы, а также на рост и урожайность картофеля.

Поставленная задача достигается тем, что способ получения защиты картофеля от вирусных заболеваний предусматривает однократную обработку растений картофеля в фазе бутонизации водно-ацетоновым экстрактом, полученным из травы или корней манжетки тяньшанской в концентрации 0,05-0,00005%. Этот препарат хорошо растворим в воде, обладает малой токсичностью и в более низких концентрациях дает высокий результат.

Фитопрепарат из манжетки тяньшанской является аморфным порошком коричневого цвета, хорошо растворим в воде, спирте (водном метаноле, водном этаноле), водном ацетоне, не растворим в бензоле, хлороформе. Полифенольный состав представлен: флавоноидами, дубильными веществами, фенолокислотами, аминокислотамии свободными сахарами.

В полевых условиях изучаемые препараты, сдерживают рост концентрации вирусов в листьях картофеля, смягчают тяжесть течения вирусных заболеваний и способствуют прибавке урожая клубней.

Препараты ПМК и ПМН – соответственно «препарат из надземной части манжетки и препарат из корневой части манжетки были подвергнуты испытаниям.

Лабораторные испытания препаратов ПМК и ПМН по определению их антивирусных свойств были проведены на очищенном препарате вируса табачной мозаики с использованием изолированных листьев растения *Nicotiano glutinosa.*

Водные растворы изучаемых препаратов в различных концентрациях вводили в листья индикатора, которые через сутки инокулировали вирусом. Согласно полученным данным изучаемые нами препараты обладают антивирусным действием. Наиболее значительное подавление инфекционности вируса табачной мозаики (40,2 и 45,8%) наблюдалось при обработке листьев индикатора растворами ПМК и ПМН в концентрации 0,005%.

Полевые испытания ПМК и ПМН проводились на вегетирующем картофеле, пораженном вирусными болезнями. Обработку осуществляли в фазу бутонизации растения растворами испытуемых препаратов в концентрации 0,005%. Площадь делянок составляла 10 м^2, повторность опыта – трехкратная. Через 30-40 дней после обработки проводили визуальное обследование растений контрольного и опытных вариантов и определяли концентрацию вирусов. В конце периода вегетации был сделан учет урожая путем определения веса клубней каждого куста.

Сотрудниками Института картофельного и овощного хозяйства НАН РК. были проведены полевые испытания, которые показали, что у растений, обработанных исследуемыми препаратами, болезни вирусной этиологии проявились слабее, чем в контроле. Так, количество визуально здоровых кустов в опытных вариантах составило 17,6-20,0%, а в контроле всего – 9,2%. В то же время процент растений, зараженных тяжелыми формами вирусных заболеваний, составил 35,6-41.3%, а в контроле – 71,2%.

Таким образом, препараты из корневой и надземной частей манжетки тяньшанской сдерживают рост концентрации вирусов в листьях картофеля, титр вирусов при этом был в два раза ниже, чем в контроле (1:16 и 1:32 соответственно). Испытанные препараты обладают и фитостимулирующим действием. В результате их применения урожай картофеля увеличился на 24,7-26,2% [4].

Следовательно, препараты ПМК И ПМН, полученные из травы и корней манжетки тяньшанской, обладают иммунизирующим антивирусным действием. Они смягчают тяжесть течения вирусных заболеваний, снижают концентрацию вирусов в листьях, способствуя прибавке урожая картофеля, пораженного фитовирусами. Кроме того, действие изучаемых препаратов проявляется в концентрации в 50 раз более низкой, чем ТУР.

Большой вред картофелю приносит фузариозная сухая гниль. Потеря урожая картофеля от этой болезни составляет 20-30%. На фунгицидную активность были испытаны 18 препаратов, из них 5 отработаны для дальнейшего изучения на клубнях зараженного картофеля и моркови. Сохраняемость клубней картофеля в обработанных препаратами вариантах выше на 12,2-14%, чем контроли, отходы от гнили ниже на 9,5-9,2%, сохраняемость моркови выше на 40-47% по сравнению с контролем, снижают отходы от гнили на 16-23%.

Имеются разработки по способам защиты картофеля от болезней при длительном хранении, используя растительный препарат.

Способ защиты картофеля от болезней при длительном хранении предусматривает обработку клубней картофеля фунгицидным средством – водно-ацетоновым экстрактом, полученным из травы иван-чая узколистного (*Chamaenerium angustifolium*) в концентрации 0,2% («ХПС-11»).

Растительное средство ХПС-11 представляет собой аморфный порошок коричневого цвета, хорошо растворимый в воде, водном ацетоне, мало растворим в ацетоне, метаноле, не растворим в бензоле и хлороформе. Оно представляет собой сумму фенолокислот, флавоноидов, гидролизуемых дубильных веществ, свободных углеводов, свободных аминокислот. Использование этого средства приводит к повышению сохраняемости картофеля, снижению гнили, меньшей убыли массы, снижению содержания нитратов.

Лабортаорные испытания ХПС-11 были проведены на чистой культуре *Fisarium* при 0,2% концентрации ХПС-11. Суспензии *Fisarium* брали в разведении 1:1000000. Испытания проводили на клубнях зараженного картофеля сорта Невский. По мере заражения контроля проводился учет больных и здоровых клубней. При обработке зараженных клубней картофеля препаратом ХПС-11, наблюдалось снижение гнили более чем в 4 раза по сравнению с контролем и в 3 раза по сравнению с эталоном – фундазолом.

Лабораторные опыты показали, что препарат ХПС-11 обладает фунгицидной активностью. Кроме того, препарат ХПС-11 превышает контрольные варианты по сохраняемости и убыли массы и показал высокую эффективность, снижая пораженность болезнями на 5,1%.

Препарат ХПС-11 обладает малой токсичностью ($ЛД_{50}$ в острых опытах на крысах 700=760, для мышей 560-610 кг/кг).

Таким образом, в результате проведенных исследований некоторых дикорастущих растений Казахстана на содержание биологически активных веществ,

нами выявлены перспективные виды растений, представляющие интерес как новые природные источники лекарственных средств.

Также известна еще одна кафедральная разработка:

Способ защиты картофеля от болезней при длительном хранении, используя экологически чистый растительный препарат.

Поставленная задача достигается тем, что повышение защиты картофеля от болезней при длительном хранении, достигается способом предусматривающем обработку картофеля измельченным порошком препарата из расчета 6 - 6. 5 кг. на тонну картофеля, хранение в камере с активным вентилированием, в отличие от известного в качестве биологически активного средства используют высушенный водный экстракт из верблюжьей колючки (ХПС - 19).

Способ получения биологически активного средства отличается простотой, является экологически чистым, мало токсичным.

Пример I. Водный экстракт верблюжьей колючки концентрируют, до смолообразного состояния, затем смолообразный продукт сушат, измельчают до однородного порошка (ХПС - 19), Клубни картофеля обрабатывают измельченным порошком препарата из расчета 6 - 6. 5 кг. на тонну картофеля, закладывают в сетки по 5 кг, в 4-х кратной повторности, хранят в камере с активным вентилированием.

Пример 2. ХПС - 19 получают по выше указанной методике. Клубни картофеля пересыпают измельченным порошком препарата из расчета 5 - 5. 5 кг. на тонну картофеля, закладывают в сетки по 5 кг, в 4-х кратной повторности. При уменьшении количества препарата ХПС - 19 увеличивается количество потери картофеля.

Полученные результаты показали, что отрицательного влияния на качественный состав клубней препарат ХПС - 19 не оказал.

Фитопрепарат ХПС - 19 получен из надземной части травы верблюжьей колючки киргизской. По данным качественного хроматографического анализа обнаружена, что сумма экстрактивных веществ состоит из углеводов, флавоноидов, полифлаванов, аминокислот и микроэлементов.

В результате проведенного количественного анализа в препарате ХПС - 19 при влажности 10.8% установлен: 33.10% - углеводов, 10.6% - аминокислот, 2.5% - флавоноидов, 15.6% - полифлаванов, 25.6% - микроэлементов.

ХПС -19 обладает малой токсичностью ЛД50 для мышей 1420 - 1740 мг/кг, для крыс 1810-2130 мг/кг.

При вскрытии животных отмечена полнокровность сосудов - желудочно-кишечного тракта. Испытание биологически активного средства ХПС - 19 проведены в экспериментальном отделе хранения КазИИИ КОХ. Результаты исследования приведены в таблицах 1 и 2 [5-6].

Таблица 1 – Влияние химического препарата ХПС-19 на сохраняемость клубней картофеля при длительном хранении/% (опытные исследования).

Варианты	Сохраняемость	Общие потери	В том числе	
			Убиль массы	Потери от болезней
1.Конроль (без обработки)	91,5	8,5	7,4	1,1
2.Контроль (обработка водой)	91,4	8,6	6,7	1,9
3. ХПС - 19	93,3	6,7	5,7	1,0

P = 0,6% КСР 0,95- 1,59%

Из таблицы 1 установлено, что фитопрепарат ХПС - 19 превышает контрольные варианты по сохраняемости и убыли массы.

Таблица 2 – Результаты производственного испытания

ВАРИАНТЫ	Поражение болезнями, %	Снижение заболеваний, по сравнению с контролем, %
Контроль (без обработки)	14,8	-
.ХПС – 19	7,0	7,8

Из таблицы 2 установлено, фитопрепарат ХПС - 19 показал высокую эффективность, снижая пораженность болезнями на 7,8%.

Препараты, разработанные в КазНУ им.аль-Фараби рекомендованы в качестве противоопухолевых, антивирусных, антибактериальных средств, а также для борьбы с вирусными заболеваниями картофеля и повышения урожайности картофеля; ростовых веществ, повышающих энергию прорастания и стимулирующих корнеобразование трудно всхожих семян овощных культур; для защиты овощей при хранении от гниения, порчи.

В настоящее время на кафедре химии и технологии органических соединений, природных соединений и полимеров КазНУ им. аль-Фараби ведутся разработки растительных препаратов, для использования их в сельскохозяйственном секторе РК. Нами рассматриваются культивированные растения, так и дикорастущие виды растений - жузгун, кохия, верблюжья колючка, виды щавелей, спорыш, камфоросма, курчавка и т.д. [7-8].

Определены доброкачественность сырья и их компонентный состав, а также готовятся различные композиции.

Источники

1 Ержанова М.С. О развитии химии полифенолов растений Казахстана // Материалы Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы технологии производства, переработки лекарственного растительного сырья и получение фитопрепаратов.- Караганда, 1994. – С.45-49.
2 Seitimova G.A., Kipchakbaeva A.K., Burasheva G.Sh., Yeskaliyeva B.K, Aisa H.A., Choudhary M.I. The antioxidant and antidiabetic plant resources of Kazakhstan // 5-International Symposium on Edible &Medicinal Plant Resources and Bioactive Ingredients, Shenzhen, China. – 2016. – P.36-37.
3 Seitimova G.A., Eskalieva B.K., Burasheva G.Sh., M. Iqbal Choudhary and Achyut Adhikari. Polyphenols from several psammopelitohalophytes // Chemistry of Natural Compounds. – 2017. – Vol. 53, №2. – P.375-376
4 Abilov Zh.A., Sultanova N.A., Umbetova A.K., M.I. Choudhary. Biologically active terpenoids from *Tamarix* species // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2013. – Vol. 15, №3. – P. 219-2267
5 Патент РК № 4133. A01N 65/02. 14.03.1997, бюл. №1 // Способ защиты картофеля от вирусных заболеваний. Искакова Б.А., Галеева Н.А., Рахмадиева С.Б., Ержанова М.С.
6 Патент РК № 3660. A01N 65/00. 16.09.1996, бюл. №3 // Способ защиты картофеля от болезней при длительном хранении. Рахмадиева С.Б., Ержанова М.С., Бобров Л.Г., Красавина В.К., Таямерова К.Т.
7 Патент РК № 3950. A01N 65/00. 16.12.1996, бюл. №4 // Способ защиты картофеля от болезней при длительном хранении. Бурашева Г.Ш., Ержанова М.С., Бобров Л.Г., Красавина В.К.

8 Инновационный патент РК №28546. Способ получения противоопухолевого средства из растительного сырья / Сейтимова Г.А., Бурашева Г.Ш., Ескалиева Б.К., Абилов Ж.А.; опубл. 16.06.2014, бюл. №6.
9 Инновационный патент РК № 28545. Способ получения иммуностимулирующего средства из растительного сырья / Самофалов И.Е., Бурашева Г.Ш., Литвиненко Ю.А., Тулеуханов С.Т., Бактыбаева Л.К.; опубл. 16.06.2014, бюл. №6.

Естественнонаучное обеспечение интеллектуального робототехнического комплекса с удаленным доступом в рамках технологии «Индустрия 4.0»

Фешин Б.Н., Брейдо И.В.
(Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан)

Предметом научно-технического исследования являются интеллектуальные программно-аппаратные распределенные робототехнические комплексы (РРК), осуществляющие в рамках гибкого автоматизированного производства (ГАП) выполнение технологических операций под контролем, мониторингом и управлением иерархических систем, использующих принципы технологии «Индустрия 4.0» [1, 2, 5].

Ключевые слова: робот, гибкое автоматизированное производство, управление, интеллект.

Концепция «Индустрия 4.0» предполагает создание киберфизических систем, основанных на непосредственном управлении технологическим оборудованием и процессами с помощью систем искусственного интеллекта.

Представим гипотетический объект управления как множество взаимосвязанных горно-металлургических, машиностроительных, нефтехимических и других производственных объединений, осуществляющих полный цикл добычи и переработки сырья и, в конечном итоге, обеспечивающих создание высокоинтеллектуального продукта. Например, это совокупность: угольная шахта (УШ) [6]; обогатительная фабрика (ОФ); теплоэлектроцентраль (ТЭЦ); теплоснабжающие системы мегаполисов (ТСМ) [4]; высоковольтная линия электропередачи (ВЛЭП) [3]; металлургический комбинат (МК); транспортные комплексы (ТК) и машиностроительный завод (МЗ) на котором находится гибкое автоматизированное производство, включающее различные распределенные робототехнические комплексы [1, 2, 5].

Реальные РРК находятся в лабораториях автоматизации технологических процессов и производств кафедр университетов, участвующих в программе Международного проекта сетевого дистанционного обучения «Синергия», это: Карагандинский государственный технический университет (КарГТУ, г. Караганда), Балтийский государственный технический университет (БГТУ, «Военмех», г. Санкт-Петербург), Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ, г. Санкт-Петербург), Московский государственный энергетический университет (МЭИ, г. Москва), Омский государственный технический университет (ОмГТУ, г. Омск).

В рамках исследовательской работы создаются объединенные лаборатории, в которых возможно управление роботами и другим оборудованием партнеров в режимах удаленного доступа, а также разрабатывается уникальное естественно-научное обеспечение, необходимое для эффективного функционирования РРК в рамках объединенных лабораторий и ГАП.

Рассмотрим основные положения и задачи работы, непосредственно связанные с созданием естественнонаучного обеспечения.

Комплекс задач исследования 1:

– разработка алгоритмов, математических моделей и программных аналогов работы технологических комплексов в нормальных и экстремальных режимах работы;

– разработка технических решений и технологий по управлению, контролю и мониторингу технологических комплексов, находящихся на разных структурных

уровнях и, в конечном итоге РРК входящих в ГАП, а также РРК размещенных в различных лабораториях с удаленным доступом в структуре «Робот-группа роботов»;

– алгоритмический синтез систем управления, контроля и мониторинга РРК через Интернет, на основе программных систем и систем с обратными связями, с жесткой и нечеткой логикой, с принципами адаптивного и оптимального управления,

При формировании естественнонаучного обеспечение комплекса задач 1 на всех структурных уровнях учитывается, прежде всего, принципиально важная характеристика – это отношение объектов анализа по количеству информации к «большим» системам.

Структура иерархических систем управления на базе телекоммуникационных (и «облачных» в том числе) технологий снимает какие-либо ограничения на поиск, объёмы хранения и скорости обработки информации, поэтому вопрос заключается в готовности разработчика выбрать и использовать существующую в области необходимых знаний естественнонаучную информацию и выделить в ней форму, подходящую под понятие «обеспечение».

Применительно к задаче алгоритмизации это логические схемы алгоритмов (ЛСА) и блок-схемы алгоритмов (БСА) в совокупности с тщательно подготовленными списками арифметических и логических операций, именами-кодами переменных, четкими представлениями о физической сущности происходящих событий, явлений и процессах деформации сигналов-переменных на входах и выходах объектов анализа.

В верхних структурных подразделениях гипотетического объекта управления математические модели являются инструментом прогнозирования и строятся на уровне макро анализа, достаточного для определения основных входных положений РРК в гибком автоматизированном производстве. Очевидно, что нет необходимости в создании принципиально новых макро моделей материального функционирования технологических комплексов применительно к ситуации их внешнего положения относительно ГАП и РРК. Теоретической основой для построения прогнозирующих моделей технологических комплексов являются теории линейного, нелинейного и динамического программирования.

В первом приближении ЛСА, БСА, математические модели на базе теорий линейного, нелинейного, динамического программирования и программные аналоги прогнозирующих моделей технологических комплексов из пакета прикладных программ (ППП) MatLAB могут рассматриваться как естественнонаучное обеспечение комплекса задач 1.

Второй блок задач комплекса 1 – разработка технических решений и технологий базируется на опыте и знаниях исследователей. Здесь преобладают элементы эвристического подхода.

Третий блок задач комплекса 1 – алгоритмический синтез имеет мощный естественнонаучный потенциал на базе классической теории автоматического управления (ТАУ) и современной ТАУ, ориентированной на методы искусственного интеллекта. Совместно с математическими моделями статики и динамики элементов РРК, критериями качества, классическими алгоритмами синтеза оптимальных управлений (например, по квадратичным интегральным критериям качества, при представлении моделей РРК в координатах пространства состояний, сводящимся к решению матричных алгебраических и дифференциальных уравнений Риккати в детерминированной постановке и к аналогичным уравнениям при стохастических внешних воздействиях на РРК [6]) программные реализации этих алгоритмов, а также методов искусственного интеллекта в ППП MatLAB составляют естественнонаучное обеспечение третьего блока комплекса задач 1.

Комплекс задач исследования 2:

– разработка методов визуального и приборного контроля состояния роботов и робототехнического комплекса в режиме удаленного доступа;

– методов и технических решений по обработке и передаче технологической информации о состоянии и параметрах роботов по Интернету;

– алгоритмов сетевого управления робототехническим комплексом в структуре «группа роботов-группа роботов» с использованием алгоритмов нечеткой логики и нейронных сетей в штатных режимах работы;

– робастных алгоритмов и программного обеспечения для сетевого управления в режимах удаленного доступа робототехническим комплексом в структуре «группа роботов-группа роботов» с использованием методов нечеткой логики и нейронных сетей в различных режимах работы.

В первом и втором блоках комплекса 2 – разработка методов визуального контроля и технических решений необходимая естественнонаучная информация и соответствующее обеспечение базируются на теореме Котельникова и спектральной теории передачи сигналов. Здесь знания и опыт исследователей позволяют эффективно реализовать эвристические подходы.

Например, в рамках работы [7] был разработан комплекс защиты и диагностики элементов высоковольтных линий электропередач, в дальнейшем упоминаемый как "ЗАДИАГ". Комплекс предназначен для защиты и диагностики состояния элементов ВЛЭП, включая активную катодную защиту для каждой опоры, системы диагностики величины токов утечки изоляторов и степень обледенения токоведущих проводов с последующим сбором, обработкой и беспроводной передачей информации на диспетчерский пункт. Электропитание составных частей комплекса, расположенных на опорах ВЛЭП, осуществляется от энергии электромагнитных полей.

Функциональные компоненты комплекса ЗАДИАГ решают следующие задачи**:** катушка фильтра выполняет функции защиты составных частей комплекса, расположенных на опоре ВЛЭП, от бросков напряжения в грозотросе, вызванных грозовыми разрядами; блок питания предназначен для преобразования и согласования с параметрами нагрузки наведённого в грозотросе переменного напряжения, посредством электромагнитного поля токоведущих проводов ВЛЭП, для питания подсистем, расположенных на опоре; подсистема телеметрии выполняет функции передачи информации, полученной от информационных датчиков катодной защиты, подсистемы контроля токов утечки подвесных изоляторов, а также подсистемы контроля обледенения токоведущих проводов ВЛЭП; подсистема контроля токов утечки подвесных изоляторов предназначена для определения величины токов утечки, измеряемых датчиком тока; подсистема катодной защиты предназначена для создания отрицательного потенциала на защищаемом металлическом элементе конструкции крепления опоры ВЛЭП, расположенном под землёй, благодаря чему существенно повышается его срок службы; подсистема контроля обледенения токоведущих проводов ВЛЭП предназначена для контроля гололедной нагрузки на проводах и грозозащитных тросах линий электропередачи; подсистема визуализации и хранения информации. Обобщённая структурная схема комплекса изображена на рисунке 1. Здесь комплекс ЗАДИАГ представляет собой совокупность локальных систем, конструктивно размещённых на опорах ВЛЭП. Локальные системы имеют два варианта (канала) передачи телеметрической информации — основной и вспомогательный:

– основной, с передачей телеметрической информации средствами сотовой связи;

– вспомогательный, используемый в случае если отсутствует устойчивая связь с сотовой станцией, тогда информация передаётся по радиоканалу.

Телеметрическая информация передаётся по цепочке локальных систем в двух направлениях до локальной системы, имеющей устойчивую связь с ближайшей сотовой станцией. Далее, в обоих случаях, телеметрическая информация поступает через каналы мобильной связи на сервер подстанции контролирующей соответствующий участок ВЛЭП. Оператор подстанции имеет допуск к контролю состояния опор только

контролируемого участка до границ раздела. Оператор областного филиала имеет допуск к контролю подстанций области, включая контроль любой локальной системы, до границ раздела участка ВЛЭП, в рамках соответствующей области. Оператор головной организации ограничений не имеет. Звеном, объединяющим комплекс защиты и диагностики ЗАДИАГ в единую систему, является программный интегрированный компонент.

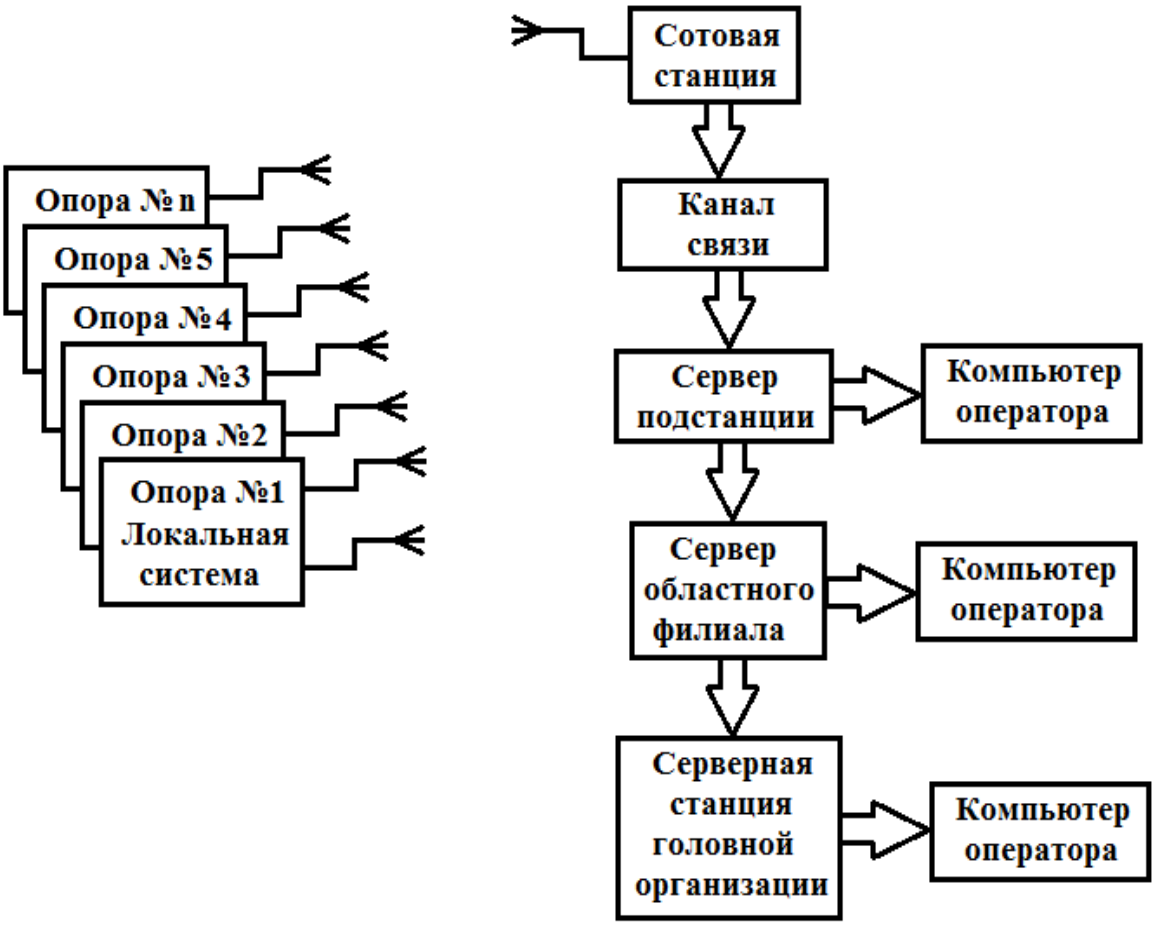


Рисунок 1 – Структурная схема аппаратной части комплекса ЗАДИАГ

Для блоков 3 и 4 комплекса задач исследования 2 рекомендуется ориентироваться на естественнонаучное обеспечение третьего блока комплекса задач исследования 1.

Источники

1 Брейдо И.В., Фешин Б.Н. Виртуально-аппаратный лабораторный комплекс компьютерных систем технологического контроля и управления для обучения студентов электротехнических специальностей. Труды междунар. научно-практ. конф. «Состояние, проблемы и задачи информатизации в Казахстане», КазНТУ, Алматы, 22-26.11.2004. – 6 с.

2 Брейдо И.В., Фашин Б.Н. Межкафедральный виртуально-аппаратный лабораторный комплекс компьютерных систем технологического контроля и управления. Труды университета, № 4 – КарГТУ, Караганда. 2004. – 4 с.

3 Брейдо И.В., Булатбаева Ю.Ф., Войткевич С.В., Каверин В.В., Сичкаренко А.В., Фешин Б.Н. Концептуальный подход к построению распределённой «смарт-грид»

высоковольтных линий электропередач (часть 1). – Караганда. Труды университета. 2015. – № 3. – С. 79-84.

4 Отчет НИР. № гос. регистрации 0112РК02313. Инв. № 0214РК01043«Исследование и разработка иерархических информационно-управляющих технологий оптимизации функционирования теплоснабжающих комплексов мегаполисов» (заключительный). Науч. рук. Фешин Б.Н. Караганда. – КарГТУ. 2014. – 254 с.

5 Breido I., Feshin B., Parhina G., Markvardt R., Sichkarenko A.The training technologies by specialty ”Automation and Control” within the program “Synergy” 2018 EAL Endorset Transactions on Energe Web 18(19) e6

6 Фешин Б.Н. Супервизорные многосвязные системы управления электротехническими комплексами горных предприятий. – Алматы: Гига Трейд, 2011. – 232 с.

7 Отчет НИР. № гос. регистрации 0115РК00404. «Создание распределённой помехоустойчивой «смарт-грид» системы контроля состояния опор ВЛЭП с использованием комбинированных методов передачи информации» (промежуточный) Науч. рук. Брейдо И.В. Караганда. – КарГТУ. 2016. – 151 с.

Сверхкритические флюидные технологии в нефтепереработке и нефтехимии

Хайрутдинов В.Ф.[1,2], Гумеров Ф.М.[1], Фарахов М.И.[2]
([1]ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, [2]ООО «Инженерно-внедренческий центр «Инжехим», Казань, Россия)

С использованием пропан-бутана в СКФ состоянии в качестве растворителя разработаны следующие процессы: утилизация нефтяных шламов, выделение нефти из нефтенасыщенных песчаников, утилизация железнодорожных шпал, регенерация катализаторов, пропитка щебня.

Ключевые слова: сверхкритические флюидные технологии, экстракция, импрегнация, пропан, бутан, нефть.

Сверхкритические флюидные технологии, основанные на использовании рабочих сред в суб- и сверхкритическом флюидном состояниях, в настоящем являются одним из перспективных инновационных научно-технологических направлений [1]. В лабораторной и промышленной практике достаточно большое распространение в качестве сверхкритического флюидного (СКФ) растворителя получил диоксид углерода. Однако, не смотря на несомненные достоинства диоксида углерода как растворителя, его нельзя отнести к числу универсальных растворителей.

Наиболее предпочтительными растворителями (экстрагентами) для нефтяной и нефтехимической промышленности являются пропан, бутан и их смеси. Пропан и бутан являются «родственными» углеводородами с нефтью. Сырьем для их получения являются в основном нефтяные попутные газы, получаемые в процессе переработки нефти. Еще одним немаловажным преимуществом этих веществ является относительно низкие значения критических параметров, особенно давление. Критические параметры пропана и бутана согласно [1] характеризуются следующими значениями: пропан: $T_{кр}$=369,82 К (96.67^{o}С), $P_{кр}$=4,247 МПа; бутан $T_{кр}$ =425К (151.85^{o}С), $P_{кр}$ =3,797 МПа. Для экспериментального осуществления этих процессов разработана комплексная лабораторная установка, позволяющая осуществить процессы экстракции и импрегнации [2].

В рамках исследования утилизации нефтешламов использовано сырье, содержанием воды и механических примесей в количестве до 30% и 12.05% масс. соответственно. Экстракционные процессы осуществлены в температурном диапазоне 85-160°С и интервале давлений 5-50 МПа [3-4]. Выход «обезвоженного» нефтепродукта составил до 93 % масс. (рисунок 1) от общего количества углеводородов в нефтяном шламе. Выделенный нефтепродукт при 20°С характеризуется плотностью и кинематической вязкостью, соответственно равными 877.5 кг/м^3 и 374.1 мм^2/с, содержанием серы в количестве 2.498 % масс. и воды 2.35 % масс. Одновременно с процессом обезвоживания осуществлен и процесс деасфальтизации нефтепродукта. Результаты исследования показали, что массовое содержание серы, хлористых солей и асфальтенов уменьшается, примерно, в два раза. Содержание воды снижено с 30 % масс. до 2.35 % масс. Определены первая (5-6,5 МПа) и вторая (11-12 МПа) кроссоверные точки изотерм растворимости исследованных нефтепродуктов в пропан - бутановом растворителе. Знание кроссоверных точек является важным условием при осуществлении процессов экстракции и пропитки.

В процессе исследования СКФ пропан-бутановой экстракционной обработки нефтеносных песков установлено, что предлагаемая технология позволяет выделить из песчаника до 96.34 мас. % углеводородов [5] .

На рисунке 2 представлен выход углеводородов из битуминозного песчаника в процессе экстракционного извлечения с использованием пропан - бутанового экстрагента в широком диапазоне изменения режимных параметров (*P, T*) осуществления процесса.

При этом обработанный остаточный песчаник является хорошим сырьем для получения активированного минерального порошка.

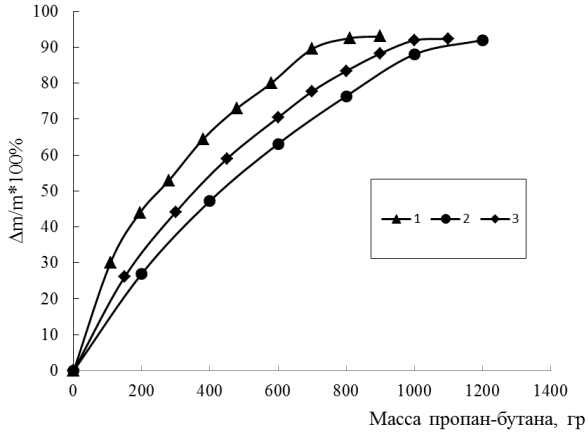


Рисунок 1 – Кинетика выхода нефтепродукта из образца нефтяной эмульсии в процессе экстракционного извлечения с использованием пропан - бутанового экстрагента в сверхкритическом флюидном состоянии при содержании воды в исходной нефтяной эмульсии: 1- 10 % масс.; 2- 20%; 3- 30%

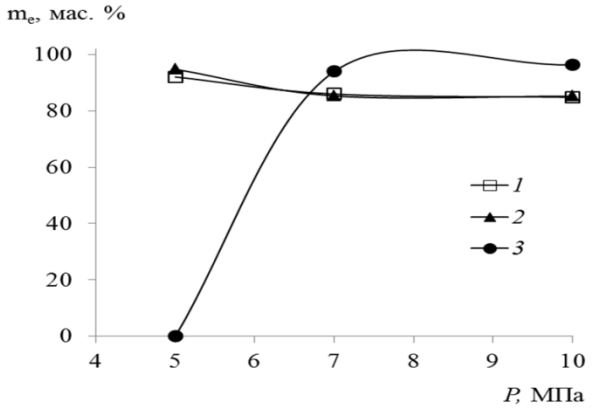


Рисунок 2 – Зависимость выхода углеводородов из битуминозного песчаника от давления в процессе экстракционного извлечения с использованием пропан - бутанового экстрагента при различных температурах: 1–80°C, 2–100°C, 3–140°C; $M_2 : M_1 = 1.5:1$.

Разработана экологически безопасная и безотходная технология по утилизации отработанных железнодорожных шпал с использованием СКФЭ процесса с пропан-бутановым экстрагентом [6].

СКФ пропан-бутановая экстракционная обработка отработанных железнодорожных шпал позволяет выделить из него до 97 мас. % материала пропитки (рисунок 3). Отделенный материал пропитки пригоден для повторного использования, а дерево можно использовать в качестве топлива.

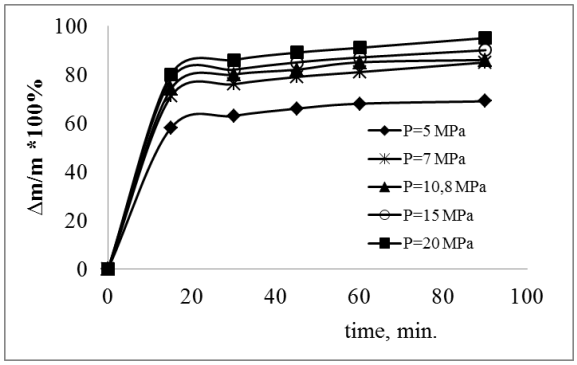


Рисунок 3 – Кинетика экстракции пропиточного состава из отработавших железнодорожных шпал

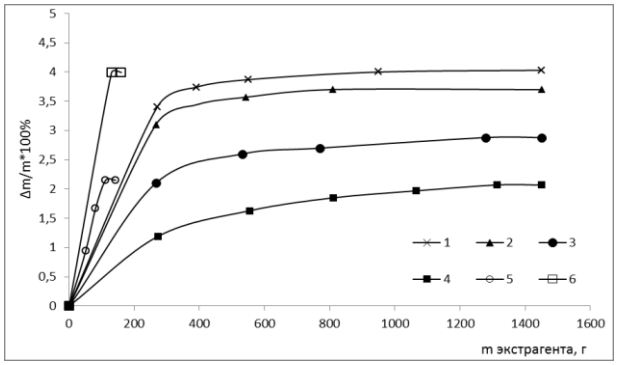


Рисунок 4 – Кинетика СКФЭ процесса регенерации катализатора LD 145 при P=20МПа: 1- чистый СК-CO_2 при T=473K; 2 -чистый СК-CO_2 при T=433K; 3- чистый СК-CO_2 при T=373K; 4- чистый СК-CO_2 при T=343K; 5 – пропан/бутан при T=395K; 5 – пропан/бутан при T=413K.

Регенерация успешно опробована на таких катализаторах, как палладиевые G-58E и LD-265, никель на кизельгуре, «DN-3531-Criterion 514», ионно-обменный катализатор КУ-2ФПП [1,7] и некоторые другие. Однако для каждого вида катализаторов, регенерация которых возможна в рамках разработанной технологии, необходимо в каждом конкретном случае проводить дополнительные исследования с целью определения оптимальных термодинамических условий, при которых процесс регенерации будет проходить наиболее эффективно, полно и быстро. На рисунке 4 представлена кинетика СКФЭ процесса регенерации катализатора LD 145.

Разработана эффективная технология пропитки карбонатного щебня нефтяными остатками, основанная на использовании СКФ-импрегнационного процесса с пропан-бутановым растворителем [8]. В результате равномерной пропитки, недостижимой для традиционных методов, такая важная характеристика, как водопоглощение, снижена с 3.6% до 0.54%.

Влияние условий осуществления СКФ - импрегнационного процесса на качество пропитки щебня деасфальтизатом хорошо видно по фотографиям, приведенным на рисунке 5.

Равномерная деасфальтизатная оболочка, образующаяся на поверхности камня после осуществления процесса пропитки (рис. 5б, 5в, 5г), обладает хорошими гидрофобными и адгезионными свойствами. Водопоглощение такого образца щебня составляет 0.24%.

Рисунок 5 – Фотографии образцов щебня: а) исходный образец; б) внешний вид образца щебня после процесса пропитки; в) срез образца после пропитки жидким раствором деасфальтизата в пропан-бутановой смеси в жидком состоянии; г) срез образца после пропитки раствором деасфальтизата в СК пропан-бутановой смеси

Однако, в процессе постройки дороги и первых лет эксплуатации щебень интенсивно дробится, в результате чего оголяется его внутренняя часть. В случае пропитки с использованием традиционного подхода эта часть, как правило, оказывается необработанной, что приводит к увеличению водопоглощения материала и ухудшению его физико-механических свойств. Одним из путей решения данной проблемы является сквозная и равномерная пропитка щебня.

Пропитка щебня жидким раствором деасфальтизата в пропан-бутановой смеси в жидком состоянии обеспечивает предпочтительно периферийную, так называемую, «корочковую» пропитку (рис. 5 в). В случае же перевода пропан - бутановой смеси в СКФ состояние пропитка щебня деасфальтизатом оказывается равномерной и «сквозной» (рис. 5 г)

В таблице 1 приведены физико-механические свойства исходного и пропитанных образцов щебня, оцененные в рамках методики ГОСТа 8269.0-97.

Таблица 1 – Физико-механические свойства исходного и пропитанных образцов щебня

№ эксп. условий	Фракция, мм	Истинная плотность, г/см^3	Средняя плотность, г/см^3	Порис-тость, %	Водопо-глощение, %	Показатели дроби-мости, %/ марка	
						В сухом состоя-нии	В водона-сыщенном состоянии
Исходн. образец	20-40	2,7	2,36	12,6	3,6	16,4/600	17,1/600
P=5МПа T=85ºC	20-40	-	-	-	3,6	-	-
P=7МПа T=140ºC	20-40	2,69	2,29	14,9	0,54	16,4/600	16,9/600

Для масштабирования полученных результатов необходимо моделирование процесса, а для моделирования необходимо исследовать термодинамические свойства систем участвующих в процессе. С этой целью проведены исследования фазового равновесия систем: «компонент нефтяного шлама (нафталин, сера, вода) - пропан/бутан», «компонент материала пропитки шпал (фенол) - пропан/бутан», «компонент дезактивирующий катализатор (антрацен) – пропан/бутан».

С учетом исследований термодинамических свойств и лабораторных исследований осуществлено моделирование процессов.

По результатам моделирования создана пилотная установка, позволяющая осуществить процессы экстракции и импрегнации.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-19-00478).

Источники

1 Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. – Казань: Издательство Академии наук РТ, 2019. – 440 с.
2 Kay W.B. Vapor-liquid equilibrium relations of binary systems. Propane-n-alkane systems. n-Butane and n-pentane //J. of Chem. Eng. Data. –1970, Vol.15, No. 1. - P.46-52.
3 Khairutdinov V. F., Akhmetzyanov T. R., Gabitov F. R., Zaripov Z. I., Farakhov M. I., Mukhutdinov A. V., Gumerov F. M., Yarullin R. S. Extraction of oil-products from oil sludge with the use of liquid and supercritical fluid extraction processes with propane-butane extractant// Petroleum Science and Technology. – 2016, Vol.34, №4. – P.372-378.
4 Khairutdinov V. F., Gumerov F. M., Farakhov M. I., Zaripov Z. I., ,Akhmetzyanov T.R., Truong H. N. Extraction of hydrocarbons from oil emulsions with the use of a supercritical fluid extraction process with propane-butane extractant// Petroleum Science and Technology. – 2019, Vol.37, No.3. – P.290-295.
5 Khairutdinov V. F., Akhmetzyanov T. R., Gumerov F. M., Khabriev I. Sh., Farakhov M. I. Supercritical Fluid Propane–Butane Extraction Treatment of Oil-Bearing Sands //Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2017, Vol.51, No.3. – P. 299–306.

6 Габитов Р.Ф., Шакиров Н.З., Шарафутдинов Р.А., Юзмухамедов Ф.Д., Хайрутдинов В.Ф., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М. Утилизация отработавших деревянных шпал с использованием сверхкритического экстракционного процесса // Бутлеровские сообщения. – 2018, Т.56, №10. – С.136-140.
7 Хазипов М.Р., Сагдеев К.А., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М., Галимова А.Т., Хайрутдинов В.Ф., Яруллин Р.С. Сверхкритическая флюидная экстракционная регенерация ионообменного катализатора КУ-2ФПП //Катализ в промышленности. – 2018, Т.18, № 1. - С.41-50.
8 Gumerov F.M., Farakhov M.I., Khayrutdinov V.F., Gabitov R.F., Zaripov Z.I. , Khabriyev I.S., Akhmetzyanov T.R. Improvement of functionality of carbonate macadam via supercritical fluid impregnation with bituminous compounds // Russian Journal of Physical Chemistry B.-2016, Vol.10, №7. - P.1053-1061.

Технология переработки отходов хризотил -асбестового производства

Хомяков А.П., Табылганова А.Н. Жарменов А.А.
(РГП «НЦ КПМС РК» г. Алматы, Казахстан)

Предлагается технология солянокислотного выщелачивания хризотил-асбестовых отходов со снижением затрат на оборудование и эксплуатацию.

Ключевые слова: хризотил-асбестовые отходы, соляная кислота, песковая фракция.

При извлечении асбестового волокна из серпентинитовых руд образуется песковая -0,5мм фракция, содержащая не менее 40 мас.% оксида магния, объем которой на АО «Костанайские минералы» составляет более 500 тысяч тонн в год, что может являться сырьевой базой для производства солей, оксида и металлического магния.

Для солянокислотного выщелачивания в альтернативном варианте предполагается использовать не титановые реакторы [1], которые при высоких температурах и концентрированных растворах соляной кислоты довольно быстро изнашиваются, учитывая абразивное воздействие песковой фракции. Тепла экзотермических реакций взаимодействия компонентов сырья с соляной кислотой недостаточно для длительного (не менее трех часов) поддерживания температуры в интервале 100-80^{0}С в реакторе. Разогрев пульпы острым паром нежелателен из-за разбавления растворов, а контактные нагреватели из-за локального перегрева в насыщенных хлоридныв растворах малоэффективны.

Предварительный нагрев выщелачиваемого сырья до температуры 300-500^{0}С и его горячая загрузка позволяют проводить операцию выщелачивания в термостатированном полипропиленовом реакторе с верхнеприводной мешалкой и донным гребковым устройством с разгрузкой пескового осадка через шлюзовой затвор. В этом же реакторе реализуется и промывка осадка, а использование песковой фракции указанного гранулометрического состава обеспечивает высокие скорости разделения раствора и осадка, что позволяет отказаться от фильтрации пульп.

Разработки исследователей акцентировали внимание на комплексной переработки сырья с получением при выщелачивании аморфного кека, содержащего не менее 98% SiO_2, что предполагает его использование в качестве наполнителя в резинотехнических изделиях.

Недостатком способов комплексной переработки сырья является необходимость глубокого выщелачивания серпентенита для получения кондиционного аморфного диоксида кремния – основного побочного товарного продукта. Это приводит к увеличению продолжительности выщелачивания до 5-12 часов, в то время как основное количество магния (до 60%) извлекается в кинетическом режиме в первые 60 минут. Острой потребности в таком количестве аморфного диоксида кремния нет, а затраты на передел увеличиваются значительно. Полученные продутивные растворы из-за кремнекислоты плохо фильтруются и содержат много примесей, затрудняющих последующую очистку.

Так способ комплексной переработки силикатов магния [2], в котором измельченный серпентенит классифицирует на фракции по крупности, нижний первой фракции -0,2±0,05мм, верхний -1,2±0,05мм, причем шаг частиц составляет 0,3±0,05мм. На выщелачивание одновременно подают только одну из фракций, выщелачивание магнитной фракции серпентенита ведут непрерывном противоточном, пульсационном режиме, его осуществляют соляной кислотой с концентрацией 15-20% и температурой 50-70^{0}С, подаваемой в нижнюю часть аппарата, а в верхнюю его часть загружают магнитную фракцию серпентенита, при этом в средней части аппарата за счет тепла реакции температуру поддерживают в пределах 90-105^{0}С. Продуктивный раствор хлорида магния, содержащий 5-10г/л свободной соляной кислоты выводят при

температуре 70-85^{0}С из верхней части аппарата, а из нижней ее части выгружают осадок аморфного диоксида кремния.

Реализация этого способа на практике вызоывает высокий расход соляной кислоты и полное извлечение примесных компонентов и частично кремнезема в продуктивный раствор, что существенно ухудшает условия фильтрации пульп и промывку кека. Даже при использовании 36 % HCl тепла экзотермических реакций недостаточно для разогрева пульпы с соотношением Ж:Т = 3,5 до 95°С и поддержания этой температуры в продолжении всего процесса выщелачивания.

Нами разработана и предлагается к внедрению технология селективного извлечения магния [3,4] при снижении расхода кислоты на выщелачивание. При этом происходит увеличение скорости и уменьшение продолжительности выщелачивания, реализация процесса выщелачивания без внешнего обогрева пульпы в термостатированном пропиленовом реакторе с верхнеприводной мешалкой, отделение растворов от осадка не фильтрацией, а декантацией, с получением насыщенных растворов хлорида магния и отвальных кеков с низкой остаточной концентрацией кислоты.

Технический результат достигается способом селективного (избирательного) извлечения магния из техногенных хризотил-асбестовых отходов асбестового производства – серпентенита, солянокислотным выщелачиванием при снижении расхода кислоты до 65-80% от расчетного по стехиометрии количества; путем загрузки в 18-20% раствор соляной кислоты песковой фракции отходов -0,5-+0,25мм, нагретой до температуры 300-500^{0}С, обеспечивающей разогрев пульпы до 80-95^{0}С, в термостатированном полипропиленовом реакторе с верхнеприводной мешалкой и донным гребковым устройством для перемещения осадка к шлюзовому затвору. Это позволяет в одном агрегате совместить процесс выщелачивания в течение 90 минут без внешнего подогрева в интервале температур 100-85^{0}С с двухстадийной промывкой кека, причем первую промывку при соотношении Ж:Т=0,5:1 проводят оборотным раствором от второй промывки, а последнюю проводят водой при соотношении Ж:Т≤4:1.

Технология характеризуется тем, что:

– отходы хризотил-асбестового производства после отделения волокна классифицируются на однородные по вскрываемости фракции -0,5-+0,25мм;

– вместо комплексной переработки сырья реализуется селективное извлечение 55-65% оксида магния;

– песковую фракцию нагревают до температуры 300-500^{0}С, обеспечивающей протекание процесса выщелачивания пульпы при 100-80^{0}С в течение всей операции;

– расход 18-20% соляной кислоты составляет 65-80% (предпочтительно 75%) от стехиометрического количества на хлорирование оксида магния;

– время выщелачивания составляет 60-90 минут и определяется плотностью насыщенного продуктивного раствора хлорида магния и остаточной концентрации соляной кислоты;

– до 30% нагретой песковой фракции загружается дополнительно после 60 минутного выщелачивания для повышения температуры пульпы в реакторе с 80 до 95-100^{0}С и нейтрализации остаточного количества соляной кислоты с 50-55г/л до 1,0-5,0г/л;

– разделение осадка и растворов осуществляется не фильтрацией, а декантацией после 3-5 минутного отстаивания;

– операции выщелачивания и промывки осадка проводят в одном агрегате – термостатированном полипропиленовом реакторе с верхнеприводной мешалкой и донным гребковым устройством с разгрузкой пескового осадка через шлюзовой затвор;

– общая продолжительность цикла выщелачивание – промывка с 5,0-8,0 часов сократилась до 120-150 минут;

– титановые реакторы с внешним обогревом пульпы могут быть заменены на термостатированные полипропиленовые.

Заявленные технологические параметры отработаны на лабораторных и опытно-промышленных установках и позволяют осуществить рентабельно солянокислотное выщелачивание отходов хризотил-асбестового производства с одновременным значительным снижением вредного экологического воздействия на окружающую среду.

На практике песковую фракцию серпентенита, состава масс.%: MgO – 42,; SiO_2 – 35,73; Feоб – 4,62; CaO – 1,27; Al_2O_3 – 1,4; Ni – 0,156; Cr – 0,117; H_2O – 13,0, крупностью -0,5+0,25 мм выщелачивали в 100 л термостатированном полипропиленовом реакторе с верхнеприводной мешалкой. Для опыта израсходовано 40 л 20% соляной кислоты и 10 кг нагретого до температуры 400°С серпентенита, который равномерно в течение 5 минут загружали в перемешиваемую кислоту не допуская локального вскипания и разбрызгивания раствора. После загрузки температура пульпы составила 98°С. На 50 минуте при температуре пульпы 80°С и концентрации соляной кислоты 58 г/л в пульпу дополнительно загрузили 3,0 кг песковой фракции отходов с температурой 400°С. Температура пульпы поднялась до 103°С. Общее время выщелачивания составило 90 минут. После 5-ти минутного отстаивания продуктивный раствор удалили, а осадок промыли 5,0 литрами промывного раствора при донном перегребании пульпы в течение 10 минут. После 3-х минутного отстаивания промывной раствор скачали в накопительную емкость, а оставшийся осадок промыли водой в течение 10 минут с последующим отстаиванием и разделением фазовых составляющих декантацией.

Расход кислоты составил 73,7 % от стехиометрического количества на хлорирование оксида магния из отходов. Общая продолжительность цикла выщелачивания и промывки осадка составило 140 минут, было получено 29,6 литров продуктивного раствора, состава, г/л: $MgCl_2$ – 265; $FeCl_2$ – 2,95; $FeCl_3$ – 13,5; HCl – 2,18; $SiO_2 \leq 0,05$.

Извлечение магния из серпентенита составило 61,0 %.

Выход кека составил 70% от загруженной песковой фракции или 9,1кг, содержание в нем магния 14,1%, влагоемкость 21%; при промывке кека доизвлекается в оборотные промывные растворы до 4-5% хлористого магния. Таким образом сквозное извлечение магния в растворы составляет 65-66%. Промытый кек сохраняет зернистую структуру серпентенита и может быть использован в строительных целях.

Таким образом предлагаемая технология позволяет достичь селективного извлечения магния в виде хлорида в раствор при снижении затрат на передел.

Источники

1 Шаяхметова Р.А., Нурхожаев Е.С., Степаненко А.С., Байгенженов О. С., Осипов П.А., Жуматаев Б.А. Получение хлорида магния и карналлита из хризотил-асбестовых отходов //Труды международной научно-практической конференции «Горные науки в индустриально-инновационном развитии страны».- Алматы. – 2015. -С.423-427.

2 Патент РФ №2290457, МПК C25C 3/04, C01F 5/32, опубл. 27.12.2006

3 Хомяков А.П., Жарменов А.А., Табылганова А.Н., Беделова Ж.Д. Солянокислотное вскрытие серпентенитовых отходов хризотил-асбестового производства // Доклады Международной научно-практической конференции «Устойчивое научно-технологическое развитие: тренды и технологии».- Алматы, 2016. - С. 323-236.

4 Положительное решение №437 от 19.03.2018г. о выдаче патента РК по заявке «Способ селективного выщелачивания магния из отходов хризотиласбестового призводства».

Карбоксилирование фенола натрийэтилкарбонатом в среде сверхкритического диоксида углерода

Шалмагамбетов К.М., Суербаев Х.А., Жаксылыкова Г.Ж., Кудайбергенов Н.Ж.
(Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан)

Изучается реакция прямого карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в среде сверхкритического диоксида углерода. Показано, что во всех случаях вторичные превращения протекают быстрее по сравнению с первичной реакцией образования карбоновой кислоты.

Ключевые слова: сверхкритический диоксид углерода, карбоксилирование, ароматические соединения, фенол.

Сверхкритической (СК) жидкостью называют состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазами. Любое вещество, находящееся при температуре и давлении выше критической точки, является сверхкритической жидкостью. Свойства вещества в сверхкритическом состоянии промежуточные между его свойствами в газовой и жидкой фазе. Коэффициент диффузии при этом имеет промежуточное между жидкостью и газом значение. Вещества в сверхкритическом состоянии могут применяться в качестве заменителей органических растворителей в лабораторных и промышленных процессах. Наибольший интерес и распространение в связи с определенными свойствами получили сверхкритическая вода и сверхкритический диоксид углерода.

Всем хорошо известно, что вещества могут находиться в твердом, жидком и газообразном состояниях. Но помимо них существует сверхкритическое состояние, в котором свойства жидкости и газа перестают различаться. В этом состоянии свойства веществ меняются по сравнению с жидким состоянием. Например, вода в сверхкритическом состоянии становится неполярной и хорошо растворяет органические соединения, нерастворимые в жидкой воде. Если сравнить параметры критической точки для различных веществ, видно, что для CO_2 величины критических температуры и давления ($T_к$,°C = 31,2; $p_к$, *атм* = 72,9) намного ниже, чем для воды ($T_к$,°C = 374; $p_к$, *атм* = 218,3).

С момента зарождения сверхкритических флюидных технологий и в ходе их последующего развития диоксид углерода привлекал к себе пристальное внимание исследователей не только как исключительно удобная среда для проведения реакций, но и как один из наиболее экологичных и безопасных реагентов [1-3]. При реализации таких технологий практически интересными являются прежде всего процессы, неосуществимые в обычных условиях, т. е. такие, в которых избыток и физические особенности CO_2 и как СК среды, и как синтетического реагента сыграли бы решающую роль.

В работе приводятся результаты систематического исследования прямого карбоксилирования фенола, впервые выполненного в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-CO_2). При использовании СК-CO_2 одновременно в качестве реагента и растворителя был рассчитан на положительные кинетический и термодинамический эффекты. Положительный термодинамический эффект может быть связан с закономерным смещением равновесия под действием избытка CO_2 в сторону образования целевых продуктов [4], а именно в сторону карбоновых кислот. Кинетический эффект в СК среде может быть обусловлен низкой вязкостью раствора, высокой скоростью тепло- и массопереноса, избыточной концентрацией СК-CO_2 по сравнению с другими реагентами и, соответственно, возрастанием скорости целевого процесса. В то же время было понятно, что в процессе карбоксилирования могут

происходить различные вторичные реакции. Таким образом, необходимо было исследовать реакционную систему в целом, не ограничиваясь анализом только продуктов прямого карбоксилирования.

Единственным промышленно освоенным процессом прямого карбоксилирования ароматических соединений сегодня является реакция Кольбе-Шмидта. Исследования карбоксилирования фенола в среде СК-СО2 в условиях реакции Кольбе-Шмидта [5], а также в присутствии как оснований [6], так и кислот Льюиса [7], аналогичные нашим, были недавно осуществлены T.Yamaguchi с сотрудниками. При этом были найдены оптимальные условия селективного получения салициловой кислоты с высокими выходами и продемонстрировано преимущество проведения реакции в СК-CO_2 по сравнению с традиционными методами.

Карбоксилирование других ароматических субстратов действием CO_2 с использованием электрофильного катализа различными кислотами Льюиса, хотя такие исследования и проводились неоднократно [3, 8-11], начиная с пионерских работ Фриделя и Крафтса [12], до сих пор не стало препаративным процессом. Наиболее обстоятельными в этом направлении являются две работы последних лет, посвященные карбоксилированию ароматических углеводородов до карбоновых кислот диоксидом углерода в присутствии кислот Льюиса: публикация 2002 года G.A. Olah с сотрудниками [13] и недавняя работа P. Munshi с соавторами [14], в которой подробно изучено карбоксилирование толуола в двухфазной системе CO_2/толуол. Было показано, что карбоксилирование замещенных бензолов происходит; однако, за исключением толуола [14], конечный результат оказывается неудовлетворительным в силу быстрого протекания последующих вторичных реакций. Несмотря на многочисленные попытки, до сих пор не удалось найти условия, обеспечивающие хорошее соотношение выходов карбоновых кислот как целевых продуктов и других образующихся в процессе органических соединений. Относительные неудачи предшествующих исследований показывают, что проблема заложена в самой реакции, ее многостадийности и, прежде всего, в отсутствии способа ее торможения на отдельных стадиях.

Разработанный нами в лаборатории ЦФХМА метод получения салициловой кислоты имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с традиционным промышленным способам получения салициловой кислоты по Кольбе-Шмидта [15-18]. Нами проведены исследования с целью выяснения влияния сверхкритического состояния диоксида углерода (используемого в качестве реакционной среды) на ход протекания реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом, изучено карбоксилирование фенола натрийэтилкарбонатом в среде сверхкритического диоксида углерода. Опыты были проведены при сверхкритических условиях в лабораторной установке, что и для газообразного диоксида углерода.

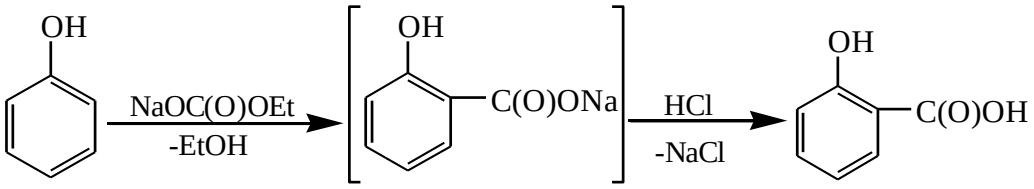


Таблица 1 – Карбоксилирование фенола натриэтилкарбонатом в среде сверхкритического диоксида углерода

№ п/п	Условия проведения реакции					Выход салициловой кислоты	
	Соотношение реагентов $[C_6H_5OH]$: $[NaOC(O)OC_2H_5]$	Температура, ^0C	Давление, атм	Продолжительность*, ч	Газовая среда	На взятое количество фенола	На вступивший в реакцию фенол
1	1:1	160	73	3	CO_2	17,0	27,7
2	1:1	160	73	5	CO_2	19,0	28,0
3	3:1	160	73	5	CO_2	28,0	39,0
4	3:1	160	73	3	CO_2	44,0	55,0
5	3:1	220	73	3	CO_2	37,0	48,7

Как видно из таблицы 1, для сравнения опыты проводили при соотношениях исходных реагентов [фенол]:[натрийэтилкарбонат], равных 1:1 и 3:1. При соотношении исходных реагентов, равных 1:1, выход целевого продукта ($T=160^0C$, $P_{CO2}=73$ атм, $\tau=3$ ч) при продолжительности процесса 3 часа составил 17 %, выход салициловой кислоты на вступивший фенол составил 27,7 %. При этом же соотношении 1:1, но при продолжительности проведения реакции 5 часов ($T=160^0C$, $P_{CO2}=73$ атм), выход салициловой кислоты составил 19 %, на вступивший в реакцию фенол 28 %, таким образом продолжительность реакции мало повлияла на выход. При соотношении исходных реагентов [фенол]:[натрийэтилкарбонат], равных 3:1 при тех же параметрах проведения реакции, что и опыт 2 ($T=160^0C$, $P_{CO2}=73$ атм, $\tau=5$ ч), выход салициловой кислоты составил 28 %, (39 % на вступивший в реакцию фенол). При снижении продолжительности реакции с 5 часов на 3 часа при тех же параметрах ($T=160^0C$, $P_{CO2}=73$ атм) выход продукта составил 44 % (55 % при расчете на вступивший в реакцию фенол). Изучено влияние температуры на выход салициловой кислоты. При соотношение исходных реагентов [фенол]:[натрийэтилкарбонат] равных 3:1 подъеме температуры до 220^0C и при тех же параметрах процесса ($T=160^0C$, $P_{CO2}=73$ атм, $\tau=3$ ч) выход салициловой кислоты снизился до 37 %, и 48,7 % на вступивший фенол.

Таким образом установлено, что оптимальными параметрами реакции карбоксилирования фенола натриэтилкарбонатом в среде сверхкритического CO_2 является соотношение исходных реагентов [фенол]:[натрийэтилкарбонат]=3:1; $T=160^0C$, $P_{CO2}=73$ атм, $\tau=3$ ч.

Однако следует отметить, что работы по нахождению оптимальных параметров проведения процесса карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в среде сверхкритического диоксида углерода требуют дальнейшего изучения.

Источники

1 Green chemistry using liquid and supercritical carbon dioxide / Ed. by J.M. DeSimone, W. Tumas. New York: Oxford University Press, 2003. 259 p.
2 Ryoji Noyori, Takao Ikariya. In: Stimulating Concepts in Chemistry / Ed. by F. Vogtle, J.F. Stoddart, M. Shibasaki. Weinheim: WILEY-VCH, 2000. P. 14.
3 Carbon Dioxide as Chemical Feedstock / Ed. by M. Aresta. Weinheim: WILEY-VCH, 2010. 394 p.
4 Beckman E.J. J. Supercrit. Fluids. 2004. Vol. 28. No. 2—3. P. 121.
5 Takayuki Iijima, Tatsuaki Yamaguchi. Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. No. 30. P. 5309.

6 Takayuki Iijima, Tatsuaki Yamaguchi. Applied Catalysis A: General. 2008. Vol. 345. No. 1. P. 12.
7 Takayuki Iijima, Tatsuaki Yamaguchi. J. Mol. Cat. A: Chemical. 2008. Vol. 295. No. 1—2. P. 52.
8 Olah G.A., Olah J.A. In: Fridel — Crafts and Related Reactions / Ed. by G.A. Olah. New York: Wiley, 1963. Vol. III. Chapter XXXIX. P. 1257.
9 Chemistry of Carboxylic Acids and Esters / Ed. by S. Patai. Chichester, New York: Wiley, 1969. Chapter 1. P. 1.
10 Ogliaruso M., Wolfe J.F. In: The Chemistry of Functional Groups: Synthesis of Carboxylic Acids and Their Derivatives / Ed. by S. Patai, Z. Rappoport. Chichester: Wiley, 1991. P. 1.
11 Yutaka Suzuki, Tetsutaro Hattori, Tomohiro Okuzawa, Sotaro Miyano. Chemistry Letters. 2002. Vol. 31. No. 1. P. 102.
12 Fridel C., Crafts J.M. Compt. Rend. 1878. Vol. 86. P. 1368.
13 Olah G.A., Torok B., Joschek J.P., Bucsi I., Esteves P.M., Rasul G., Surya Prakash G.K. J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. No. 38. P. 11379.
14 Munshi P., Beckman E.J. Ind. Eng. Chem. Res. 2009. Vol. 48. No. 2. P. 1059.
15 Х.А. Суербаев, К.М. Шалмагамбетов. Карбоксилирование гидроксиаренов солями щелочных металлов этилугольной кислоты./ // Химическая технология. -2011. -№10. – С.598-602.
16 Х.А. Суербаев, О.Е. Михненко, Г.Б. Ахметова, К.М. Шалмагамбетов, Е.Г. Чепайкин. Карбоксилирование нафтолов натриевой солью этилугольной кислоты. // Нефтехимия.-2005.-Т.45, №5.-С.364-366.
17 Х.А. Суербаев, Г.Б. Ахметова, К.М. Шалмагамбетов. Предварительный патент Республики Казахстан № 17877. Способ получения салициловой кислоты. Заявл. 01.04.2005./ // Промышл. собственность. Офиц. бюлл. –2006. - №10. –С.11.
18 Х.А. Суербаев, О.Е. Михненко, К.М. Шалмагамбетов, Д.К. Кияшев, С.Е. Келимханова, Ш.Р. Тулеуова, Б.О. Дарикулова. Новый способ получения салициловой кислоты. // Фармация Казахстана. -2004. -№5. -С.39-40.

Об одном методе расчета вязкости расплава меди

Шалтаков С.Н.
(Карагандинский государственный технический университет, Караганда, Казахстан)

Предлагается математическая модель течения высокотемпературных расплавов с учетом природы ближнего порядка в них. На основании проведенных теоретических исследований рассчитаны параметры, определяющие связь между вязкостью и межатомным потенциалом. Найденные соотношения позволяют определить средние значения любых физических параметров, в частности значения сдвиговой и объемной вязкостей.

Ключевые слова: вязкость, потенциал, уравнения гидродинамики, расплав.

Рассмотрим течение расплава в наклонном желобе. Общий вид уравнений приведен в работе [1]. Для конкретной конструкции можно трактовать и записать их следующим образом. Направим ось Oz по оси желоба, предполагая, что конструкция желоба бесконечно длинная, а поток расплава направлен вдоль оси желоба так, что из трех компонент $u, \upsilon, w,$ остается лишь одна $w,$ поэтому $u = 0,$ $\upsilon = 0.$ Пусть поток расплава будет изотермическим, тогда плотность ρ и коэффициент вязкости $\mu = const.$ Следовательно, уравнения гидродинамики запишем в виде:

$$-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} = 0, \quad -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y} = 0, \; w\frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial z} + \gamma\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right), \; \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \tag{1}$$

Таким образом, как видно из системы уравнений (6), скорость w представляет функцию только от $x, y,$ кроме того, функция давления p является функцией от z .На основании (1) получаем уравнение:

$$\frac{dp}{dz} = \mu\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2}\right). \tag{2}$$

Правая часть (2) представляет функцию от $x, y,$ тогда как левая часть является функцией z . Из основных положений гидродинамики следует:

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{\Delta p}{\ell},$$

где Δp – падение давления на произвольном участке, $\ell -$ длина желоба.

Кроме того, благодаря наличию свободной поверхности расплава в желобе давление равно атмосферному [2]. Поскольку желоб наклонен к горизонту под некоторым углом $\alpha,$ то возникает объемная сила, проекция которой на ось Oz равна $F_z = g\sin\alpha = \frac{\Delta p}{\ell}$. Тогда уравнение движения (2) в направлении Oz примет вид:

$$\mu\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2}\right) + \rho g \sin\alpha = 0. \tag{3}$$

Для решения полученного уравнения необходимы граничные условия. Эти условия будут определяться прилипанием расплава к дну желоба и отсутствием трения

на свободной поверхности расплава. Обозначим глубину потока через h_1, а ширину желоба через h_2. Тогда граничные условия задачи записываются следующим образом:

$$w = 0 \text{ при } y = 0, \qquad \frac{\partial w}{\partial y} = 0 \text{ при } y = h_1, \qquad \frac{\partial w}{\partial x} = 0 \quad \text{при} \quad x = h_2. \tag{4}$$

Таким образом, уравнение (3) с граничными условиями (4) будут описывать процесс течения расплава в конкретных конструкциях типа желоба. Расчеты произведены для нижнего желоба с углом наклона 3º. Сечение нижнего желоба представлено в соответствии с рисунком 1 и в нем показан уровень расплава. Численные параметры определены по следующим расчетам: площадь сегмента $S = \frac{[lr - a(r-h)]}{2}$, где l – длина дуги, a – хорда, h – стрела сегмента

$$a = 83мм, h = 18мм, l \approx \sqrt{a^2 + (16h^2/3)} = \sqrt{83^2 + (16 \cdot 18^2/3)} = 92{,}8мм.$$

Следовательно $S = \frac{\left[92{,}8 \cdot \frac{115}{2} - 83\left(\frac{115}{2} - 18\right)\right]}{2} = 1029мм^2$. Тогда секундный расход расплава составляет $Q = 3{,}61кг/с$. С учетом этого можно определить среднюю скорость течения расплава, которая равна $\upsilon_{ср} = 0{,}45м/с$. В расчетах использовались постоянные размеры шагов $\Delta x = \Delta y = 0{,}02$.

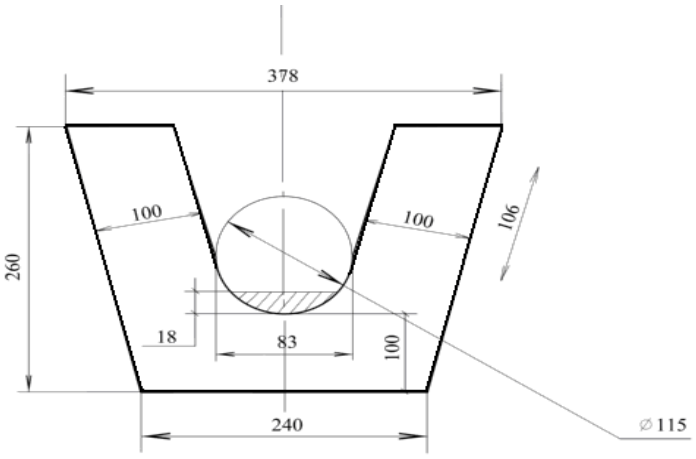
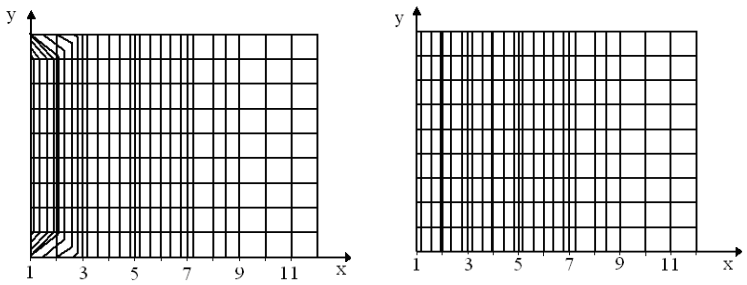


Рисунок 1 – Сечение нижнего желоба

Временной шаг в расчетах был выбран равным $\Delta t = 0{,}001$. Установившиеся результаты для профилей скоростей υ и u течения расплава в плоском канале представлены в соответствии с рисунком 2.

Достижение установившегося течения потребовало 3000 шагов. Полученные результаты показывают, что предложенная вычислительная схема достаточно экономична и без особых проблем ее можно использовать для расчета течения при достаточно малых числах Рейнольдса. Анализ полученных данных показывает, что замена условия неразрывности на уравнение для давления типа Пуассона, приводит к численной схеме, свободной от сложной вычислительной процедуры.



а) б)

Рисунок 2 – Профили а) – поперечной υ и б) – продольной u скоростей

На основе правила сумм сжимаемости можно определить насколько принимаемая модель расплавленной системы является самосогласованной. Если величина объемного модуля определена корректно, то обратная ей величина равна сжимаемости. Сжимаемость важна при рассмотрении физико-химических свойств расплавленных металлов. На основании работы [3] можно утверждать, что в кристаллическом веществе объемный модуль упругости равен производной энергии по объему. При этом статический модуль должен согласовываться с динамическим модулем. Динамический модуль рассчитывается по соотношению дисперсии фононов в приближении длинных волн. Следовательно, он тесно связан межатомным взаимодействием. Названное утверждение составляет суть правила сжимаемости и хорошо проверено для кристаллических металлов [3]. Дальнейшие исследования показали, что правило сумм не полностью выполняется для модели металлов, построенных с помощью теории возмущения во втором порядке по эмпирическим потенциалам. Тогда, появляющиеся в динамической матрице члены третьего и четвертого порядков при $q \to 0$, дают вклад второго порядка. Также несоответствие получается из-за включения этих вкладов только при расчете статических модулей и пренебрежении ими при расчетах динамических модулей.

Включение высших членов разложения при построении динамической матрицы приближает экспериментальные данные к теоретическим данным [4]. Это логично, поскольку высшие члены разложения соответствуют дисперсионному взаимодействию. Кроме того, можно установить, что пренебрежение зависимостью парных потенциалов от плотности, приводит к тому, что динамический объемный модуль $\beta_{дин}$ окажется тем, который рассчитывается в компьютерной модели. С учетом самосогласованности статический модуль может оказаться равным динамическому модулю. Расчеты, проведенные для олова, показали, что для приведения к согласию рассчитываемого статического модуля $\beta_{ст}$ экспериментально необходимо варьировать энергию Хартри. Но при такой вариации хорошо согласовывавшийся с экспериментом динамический модуль $\beta_{дин}$ оказывается слишком завышенным. Возможное объяснение этого состоит в том, что члены третьего и четвертого порядков становятся более важными в динамической матрице в области при малых q. В данном случае для сохранения согласия с экспериментом необходима модификация самого псевдопотенциала в указанной области. В таком случае вариация энергии Хартри будет соответствовать модифицированному псевдопотенциалу. Этому свидетельствует то, что полученные значения β_u для олова оказались равными $3.5 \cdot 10^{-11} м^2 / Н$.

Данные хорошо согласуются с экспериментальными данными в пределах 10%. Эти предположения позволяют оценить время релаксации структурной вязкости (то есть объемной). По данным Я. И. Френкеля время оседлой жизни атома $t = 10^{-11} c$. Эта величина хорошо согласуется с найденным временем релаксации объемной вязкости.

Согласно дырочной теории можно предположить, что объемная деформация расплава складывается из двух видов деформации. Первая – это мгновенная и запаздывающая. Вторая – деформация, связанная с изменением числа дырок при движении расплава. Запаздывающую часть сжимаемости можно вычислить по формуле:

$$\beta_з = \frac{\Delta V^2}{VRT} e^{-\Delta H / RT},$$

где ΔV – изменение объема дырок, ΔH – прирост энтальпии за счет образования дырок.

Тогда, если известна запаздывающая часть сжимаемости, то по формуле, приведенной в работе [5], можно определить объемную вязкость:

$$\mu_V = \frac{t}{\beta_0},$$

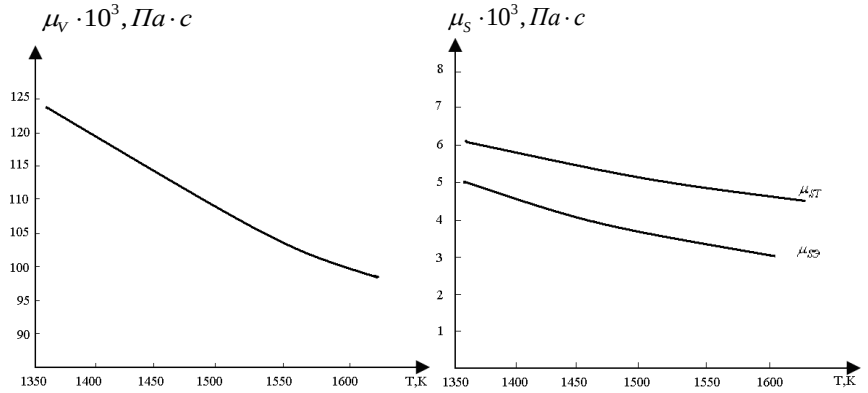
где β_0 равновесная сжимаемость, t – время запаздывания.

Таким образом, зная величину β_0 можно определить значение объемной вязкости, представленной в соответствии с рисунком 3 и в таблице 1.

Таблица 1 – Экспериментальное $\mu_{SЭ}$ и теоретическое μ_{ST} значения сдвиговой вязкости и теоретическое значение объемной вязкости μ_V

T,K	$\mu_{SЭ}, Па \cdot с$	$\mu_{ST}, Па \cdot с$	$\mu_V, Па \cdot с$
1358	0.005	0.0060999	0.12354
1398	0.0046	0.005847	0.11959
1438	0.0042	0.005606	0.11578
1478	0.0038	0.005374	0.11208
1518	0.0036	0.005153	0.10851
1558	0.0033	0.00494	0.10505
1598	0.0031	0.004736	0.10117
1638	0.0029	0.00454	0.09846

Характер течения расплава меди полностью определяется наличием вязкости расплава, теоретическое и экспериментальное [6] значения которой представлены в соответствии с рисунком 3 и в таблице 1.



а) б)

Рисунок 3

Источники

1 *Anisimov, V.I., Dremov, V.V., Korotin, M.A.* First principles electronic structure calculation and simulation of the evolution of radiation defects in plutonium by the density functional theory and the molecular dynamics approach // The Physics of Metals Metallography. 2013, Volume 114, pp 1087–1122. https://doi.org/10.1134/S0031918X13130012

2 *Максимов Е.В., Торговец А.К.* Механика жидкостей, газов и сыпучей среды. Алматы: РИК, 1997. 254 с.

3 *Кажикенова С.Ш., Шалтаков С. Н., Исагулов А. З.* Физико-химические аспекты теории металлургических процессов // Монография. Караганда. Издательство КарГТУ, 2010. 257с.

4 Kazhikenova S.Sh. Monitoring of Process Flow Diagrams in the Production of Ferrous Metals // Refractories and Industrial Ceramics. – SpringerLink, 2016. - Vol.57, № 4. – P. 360-363 http://link.springer.com/article/10.1007/s11148-016-9984-8

5 *Lobodyuk, V.A., Koval', Y.N. & Pushin, V.G.* Crystal-structural features of pretransition phenomena and thermoelastic martensitic transformations in alloys of nonferrous metals // The Physics of Metals Metallography. 2011, Volume 111pp 165–189. https://doi.org/10.1134/S0031918X11010212

6 *Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сковородько С.Н., Сокол Г.Ф.* Исследование вязкости жидких металлов. М.: Наука, 1983. 244 с.

Биодизель - экологически безопасное топливо

Шаповалов Ю.А.[1], Гумеров Ф.М.[2]
([1]ДГП «Центр физико-химических методов исследования и анализа» РГП «КазНУ им. аль Фараби», г. Алматы, Казахстан, [2]ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия)

Приведены характеристики биодизельного топлива (БД) по сравнению с дизельным топливом из нефти. Рассмотрен сверхкритический способ получения БД и его преимущества относительно традиционной каталитической технологии. Приводятся данные по оптимизации сверхкритической технологии получения БД из рапса сорта Озорно, определен жирно-кислотный состав жидкого топлива.

Ключевые слова: эфиры жирных кислот, биодизель, сверхкритическая флюидная технология.

Топливно-энергетический сектор производства, а также транспорт существенно нарушают установившийся баланс содержания вредных веществ в биосфере. Изменение установившегося баланса, является основной причиной возникновения парникового эффекта. Большую озабоченность вызывает потребление значительного количества кислорода. За 300 млн. лет количество кислорода в атмосфере Земли уменьшилось в 1,67 раза с 35% до 20,9%. При этом, одновременно наблюдалось увеличение диоксида углерода (CO_2), в настоящее время его содержание в атмосфере ежегодно повышается на 2 мг/мл. За относительно короткий промежуток времени концентрация CO_2 атмосфере возросла с 280 мг/мл в начале прошлого столетия до 396 мг/мл в настоящее время, увеличилась в 1,4 раза.

На основании данных инвентаризации выбросов парниковых газов (ПГ), произведенных в рамках Киотского протокола, было установлено, что Казахстан входит в десятку лидеров в мире по показателям выбросов ПГ: в 2013 году объем выбросов ПГ составил 274 млн. тонн. Казахстан занимает первое место в мире по удельному показателю выбросов ПГ на единицу ВВП (3,38 кг/доллар США) [1].

Одним из альтернативных путей, который позволяет сократить выбросы парниковых газов в атмосферу, может быть создание производства биодизельного (БД) топлива из возобновляемых сырьевых ресурсов, которые не нарушают установившийся баланс веществ в биосфере.

БД является суммой моноэфиров жирных кислот, которые получают химической переэтерификацией масла или жира спиртами. Существенным отличием БД от обычного нефтяного дизтоплива (ДТ) является его экологическая чистота. Газы, выбрасываемые автотранспортом, использующим БД, значительно безопасней выбросов двигателей, работающих на нефтяном ДТ. Использование БД существенно снижает выброс вредных и ядовитых веществ относительно моторного топлива, полученного из нефти [2], установлено, что использование БД вместо ДТ из нефти снижает выброс:

- углекислого газа (CO_2) почти на 100%;
- сернистого газа (SO_2) на 100%;
- оксидов азота (N_xO_y) на 5-10% (в зависимости от возраста транспортного средства и технического состояния двигателя);
- сажи на 40-60%;
- угарного газа (CO) на 10-50%.
- углеводородов (H_xC_y) на 10-50%;
- всех полициклических ароматических углеводородов;

– происходит замена неприятного выхлопного запаха, характерного для нефтяного дизельного топлива.

БД топливо в течение месяца разлагается с образованием безвредных продуктов. БД по сравнению с нефтяным ДТ имеет ряд преимуществ. Он пожаробезопасен в связи с тем, что имеет высокую температуру вспышки (>120°С) и цетановое число (≥51). Кроме того, БД увеличивает в 2-4 раза моторесурс двигателей, это связывают с лучшими смазывающими свойствами метиловых или этиловых эфиров жирных кислот [3].

В настоящее время БД получают переэтерификацией природных масел спиртами (метанолом, этанолом) в присутствии катализатора - щелочи [2]. Переэтерификация масел протекает при атмосферном давлении в среде 0,5-1,0 молярного избытка спирта при температуре от +25°С до +100°С. Переэтерификация масел в вышеописанных условиях является многостадийным процессом и протекает длительное время, как правило, в течение 6-8 часов.

Наиболее перспективным направлением получения БД является сверхкритическая флюидная технология (СКФТ) [4]. В сверхкритических (СК) условиях процесс переэтерификации масел осуществляют при технологических параметрах выше критической точки метанола или этанола. Переэтерификация масел в условиях СК-сред позволяет существенно сократить этапы производства БД, время реализации процесса, а также улучшает технологию, уменьшая таким образом капитальные и производственные, трудовые затраты. СКФТ позволяет исключить стадии предварительной обработки исходных реагентов, удаления мыла и воды, образующихся на завершающем этапе, а также использование катализаторов. Для БД, полученного СК-методом, характерна высокая чистота метиловых - или этиловых жирных кислот, соответственно, МЭЖК ЭЭЖК, а также глицерина, образующегося в качестве побочного продукта.

Были проведены исследования по оптимизации получения БД топлива в СК-условиях с использованием сверхкритической системы SFE-2x5LF. Существенную роль на эффективность протекания реакции переэтерификации оказывает повышение давления, так как это увеличивает вероятность взаимодействия молекул масла и спирта, обеспечивая таким образом, лучший контакт реакционной смеси, повышая скорость протекания реакции.

Изучалось влияние давления на переэтерификацию масла рапса сорта Озорно при температуре 350°С и мольном соотношении этанола к маслу 21 в течение 25 мин. Было установлено, что при давлении 10 МПа, процент конверсии масла в ЭЭЖК составлял 63,8%. При более высоком давлении 19 МПа процент конверсии масла в ЭЭЖК увеличивался незначительно до 68,6%. Это указывало на то, что давление не оказывает существенного влияния на процесс переэтерификации масла. Дальнейшие экспериментальные исследования по оптимизации условий СК-переэтерификации масла проводились при давлении 19МПа, что обеспечивало, в связи с высокой плотностью реакционной среды, наиболее благоприятное межмолекулярное взаимодействие масла и спирта.

В таблице 1 приводятся данные влияния температуры на процент конверсии масла рапса сорта Озорно в БД за различные промежутки времени при молярных соотношениях спирта к маслу - 21 и 42. Проведение процесса СК-переэтерификации при температурах 250, 300 и 350°С, показало возрастание конверсии масла при увеличении температуры. При молярном соотношении спирта к маслу 42 критическая температура смеси составляет 282°С. В этих условиях процент выхода ЭЭЖК увеличивался до 85% в течение 10 мин. Проведение реакции переэтерификации при температурах выше критической 300 и 350°С обеспечивало повышение выхода БД топлива. В то время, как реализация этой реакции при температуре 250°С ниже критической температуры приводило к низкому выходу целевого продукта.

Таблица 1 – Влияние температуры на процент конверсии масла в БД при различных молярных соотношениях метанола к маслу рапса сорта Озорно

Температура, °С	Время проведения реакции, мин.							
	5	10	15	20	25	30	35	40
	Соотношение спирта к маслу 21							
	Конверсия масла, %							
250	5	10	20	30	38,5	43	50	55
300	10	22	41	57,5	70	81	89	92
350	19	41	69	86	97	99	98,5	98,5
	Соотношение спирта к маслу 42							
	Конверсия масла, %							
250	14	28	39	50	58	62	70	
300	30	55	73	87	94	98,5	98,5	98,7
350	48	85	97	98	98,5	98,5	98,7	98,7

Изучалось влияния соотношения спирта к маслу на конверсию последнего в ЭЭЖК в зависимости от времени протекания процесса переэтерификации. Было получено, что при повышении содержания спирта в СК-флюиде увеличивается и процент превращения масла в ЭЭЖК (таблица 2). Возрастание содержания спирта

Таблица 2 – Влияние молярного соотношения этанола к маслу на процент конверсии масла в БД. Условия эксперимента температура 350°С, давление 19 МПа

Молярное соотношение спирта к маслу	Время проведения реакции, мин			
	5	10	15	20
	Конверсия масла, %			
21	42	67	80	90
42	48	85	97	98

является благоприятным не только потому, что большее число молекул спирта окружает молекулу масла, но и потому, что спирт вносит вклад в понижение критической температуры реакционной смеси. Как показано в таблице 2, в интервале времени до 10 мин. при соотношении спирта к маслу - 42 конверсия в эфиры жирных кислот увеличивается до 85%. Максимальная конверсия в ЭЭЖК (98%) происходит при молярном соотношении этанола к маслу – 42 и времени проведения реакции 20 мин.

Следует отметить, что высокие выходы БД могут быть получены и при молярном соотношении этанола к маслу – 21, с увеличением времени протекания процесса переэтерификации до 25 мин. При высоком молярном соотношении этанола к маслу - 42 необходимо значительно больше энерго- и трудозатрат для разделения смеси ЭЭЖК и этанола путем его выпаривания и конденсации. Таким образом, при запуске крупномасштабного производства экономически целесообразно использовать молярное соотношение этанола к маслу 21, увеличивая при этом время реализации процесса в 1,5-2,0 раза.

Определение химического состава БД из рапса сорта Озорно осуществляли методом газовой хроматографии на хроматографе Карло – Эрбо - 4200 (США, Италия) с масс-селективным детектором (MSD). В анализе использовали газо-хроматографическую колонку, заполненную цеолитом с нанесенным на него 20% полиэтиленгликольадипинатом. Анализ химического состава БТ осуществляли при оптимальных условиях хроматографирования:

– температура инжектора - 188°С;
– температура детектора - 230°С;
– температура термостата - 188°С;
– время анализа – 1 час.

Образец ЭЭЖК из масла рапса гибрида «Озорно», полученного переэтерификацией в СК-условиях, вводили в инжектор газового хроматографа Карло-Эрбо-4200. В результате физико-химического анализа была получена хроматограмма времен удерживания ЭЭЖК, входящих в состав БД (рисунок 1). Жирные кислоты масла рапса гибрида Озорно делятся на две основные группы: насыщенные или предельные кислоты с общей формулой $C_nH_{2n}O_2$; к ним относятся пальмитиновая, стеариновая, арахиновая; ненасыщенные или непредельные, с общей формулой $C_nH_{2n-2}O_2$ – олеиновая, линоленовая, линолевая, эруковая, пальмитолеиновая кислоты. Результаты газохроматографических исследований были сведены в таблицу 3. Из данных таблицы 3 видно, что БД, полученный при температуре 350°С, давлении 19,0 МПа и мольном соотношении спирта к маслу – 21, является смесью восьми ЭЭЖК: эруковой, олеиновой, линолевой, арахиновой, линоленовой, пальмитиновой, стеариновой и пальмитолеиновой кислот.

1 – эруковая, 2 – арахиновая, 3 – линоленовая, 4 – линолевая, 5 – оленовая, 6 – стеариновая, 7 – пальмитолеиновая, 8 - пальмитиновая

Рисунок 1 – Хроматограмма времен удерживания смеси МЭЖК, входящих в состав БД, полученного переэтерификацией масла рапса гибрида «Озорно» в СК-условиях

Таблица 3 – Химический состав БД, полученного в СК-условиях из масла рапса сорта «Озорно»

№ п/п	ЭЭЖК	Кол. содержание ЭЭЖК, %	№ п/п	ЭЭЖК	Кол. содержание ЭЭЖК, %
1	эруковая	28,0	5	олеиновая	24,5
2	арахиновая	11.4	6	стеариновая	1,9
3	линоленовая	7,2	7	пальмитолеиновая	0,3
4	линолевая	21.6	8	пальмитиновая	5,1

Полученные образцы БД испытывались на их соответствие ДТ из нефти, а также стандартному образцу БД марки В100. Результаты проведенных испытаний приводятся

в таблице 4. Из таблица 4 можно сделать вывод, что БД, полученный из масла ярового сорта рапса Озорно по своим характеристикам существенно не отличается от стандартного БД марки В100 и практически соответствует физическим показателям ДТ, полученному из нефти.

Таблица 4 – Характеристики БД, полученного из масла ярового сорта рапса Озорно, относительно ДТ из нефти и стандартного образца БД В100

Свойства	Размерность	Характеристики		
		ДТ из нефти	Стандартный БД В100	БД из рапса сорта Озорно
Плотность 15,6°С	г/см^3	0,84	0,88-0,89	0,88
Цитановое число		55	> 49	49
Температура вспышки	°С	77	> 100	120
Низшая теплотворная способность	МДж/кг	46,0	37,3-39,4	38,3
Кинематическая вязкость 40°С	мм^2/с	3,81	3,5-5,0	3,82

Экспериментальные исследования проведенные Warabi и др. [5], изучивших реакцию переэтерификации триглицеридов и жирных кислот из масла рапса в среде СК-спиртов показали, что процесс переэтерификации в присутствии СК-биоэтанола протекает в 3 раза дольше, чем в СК-метаноле. В связи с этим, можно ожидать, что переэтерификация масла с применением СК метилового спирта будет протекать в три раза эффективней, чем в СК этиловом спирте. При расчете производственных экономических показателей процесса переэтерификации масла сверхкритическим метанолом необходимо вводить коэффициент 3.

Были проведены предварительные исследования по оптимизации физических параметров работы проточной сверхкритической установки. Процесс переэтерификации масла проводили при параметрах: температуре 320-350 ^{o}С; давлении - 25-30 МПа; при молярном соотношении этанола к маслу - 18-12, в течение 20 мин. В этих условиях система преодолевала энергетический барьер, за пределами которого наступало увеличение константы скорости реакции в 80 раз, относительно докритических условий реализации процесса переэтерификации.

С целью внедрения СК-способа получения БД в казахстанскую промышленность, в настоящее время выявлены наиболее перспективные масличные культуры, которые обеспечат получение дешевого технического масла, не затрагивая при этом сельскохозяйственных угодий, используемых для выращивания культурных видов растений, используемых в производстве продуктов питания. Для этого в Казахстане имеются значительные территории бросовых почв не нашедших применение в хозяйственной деятельности человека: засоленые, каменистые, засушливые, загрязненные, радиоактивные почвы. Перспективными видами растений для получения дешевого технического масла, кроме рапса, могут быть: рыжик посевной, ятрофа, софлор красильный, которые не требуют полива, также могут быть применены некоторые виды микроводорослей. Для получения БД кроме того, может быть использован животный жир низкого качества, а также отходы масложирового и пищевого производства.

Реализация Программы "Зеленые" технологии на основе сверхкритических сред" показала, что для обеспечения ряда крупных городов и мегаполисов Казахстана целесообразно использовать ресурсы возобновляемых источников энергии, в том числе БД топливо, для которого характерны низкие выбросы токсичных веществ. При решении этой важной государственной задачи наиболее правильно использовать

сверхкритическую технологию, которая создает оптимальные технологические условия для эффективного получения экологически безопасного биодизельного топлива.

Источники

1 Казахстан занимает первое место в мире по выбросам парниковых газов на единицу ВВП. https: // www.zakon.kz/204921-kazakhstan-zanimaet-pervoe-mesto-v-mire.html
2 Василов Р.Г. Перспективы развития производства биотоплива в России. Сообщение 1: Биодизель. // Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова. – 2007. – Т. 3. – № 1. – С. 47–54.
3 Бикташ Ш.А. Теплофизические свойства термодинамических систем и технологические закономерности получения БД топлива в суб- и сверхкритических
4 флюидных условиях в реакторе периодического действия. Дисс. к.т.н. Казань - 2014 г. с.37. http://old.kai.ru/science/disser/files/file_114/text_diss.pdf
5 Шаповалов Ю.А., Тулеуханов С.Т., Наурызбаев М.К., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Усманов Р.А. Способ получения экологически безопасного топлива // Патент РК №30549, ГРИ РК от 21.10.2015 г.
6 Warabi Y. Kusdiana D. Saka S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols//Bioresource Technology. - 2004, V.91, P.283-287.

Использование нестационарных энергетических воздействий для разработки инновационных технических решений

Шарипов Р.Х.[1], Тельбаев С.А.[2], Утелбаев Б.Т.[1], Сулейменов Э.Н.[1]
([1]АО «КБТУ», г. Алматы, Казахстан, [2]РГП «НЦ КПМС РК», г. Алматы, Казахстан)

На протяжении длительного времени нами проводились исследования по влиянию нестационарных энергетических воздействий на химические системы и микроструктуру конденсированных систем. Современной наукой накоплен огромный экспериментальный материал, в том числе по необычному поведению конденсированных систем при влиянии различных энергетических воздействий, который дает основание для пересмотра некоторых фундаментальных положений физической химии и теоретической неорганической химии.

Ключевые слова: электрический ток, электрод, частота тока, травления, очистка, поверхность.

В 2017 году был проведен конгресс «EUROCORR 2017 в сочетании с 20 Международным Конгрессом по Коррозии и Конгрессом по Безопасности Процесса 2017: Коррозионный Контроль для более безопасной жизни». В ряде докладов было отмечено, что использование сталей различного химического состава в мировой промышленной практике, особенно в нефтедобыче и нефтепереработке, поставило перед наукой много вопросов, связанных с устойчивостью металла в различных средах. Примером актуальности проблемы служит то, что по статистике, коррозия способствует примерно 27% отказов трубопроводов в Северном море и около 40% в Мексиканском заливе [1]. Был рассмотрен ряд химических процессов на границе металл/жидкость и методов регулирования скоростей этих химических реакций. Оценивалась взаимосвязь между потенциалом поля на межфазной границе, влияние величины блуждающих токов, методы катодной защиты и их эффективности и др. Показано, как на взаимодействие на границе сталь/жидкость влияют конвективные потоки, pH среды, вещественный состав металла и другие физико – химические параметры. В частности, уделено внимание трибокоррозии. При этом показано, что трибоэлектрические эффекты существенным образом влияют на разрушение поверхностных слоев металлов. Т.е., существует необходимость уделять большее внимание взаимодействию на границе раздела фаз при движении реагирующих макросистем относительно друг друга.

В основу этих исследований были положены некоторые общие выводы из работ М. Фарадея, которые играют решающую роль в развитии представлений о природе химической связи и практического применения электрохимических процессов. В XX веке накоплен огромный экспериментальный материал, подтверждающий практическую значимость взглядов М. Фарадея о воздействии электрического тока на химические реакции. В частности, были использованы ключевые моменты и основные тезисы работ М. Фарадея:

1. Идентичность энергетических проявлений при взаимодействии материальных объектов.
2. Дискретный характер электрического тока.

Понятие о дискретной природы электрического тока привело в свое время к обнаружению электрона в качестве «носителя» электрической энергии. Дискретность потока электронов позволяет осуществлять комбинацию параметров электрического тока в широких пределах, форму электрического сигнала, темп воздействия потока электронов на химические системы и т.п. Это дает возможность организовывать необычные химические реакции. Положение об идентичности энергетических проявлений при взаимодействии материальных объектов обеспечивает основу для пересмотра научных положений о механизме теплообмена (и, вообще, энергообмена) между материальными объектами.

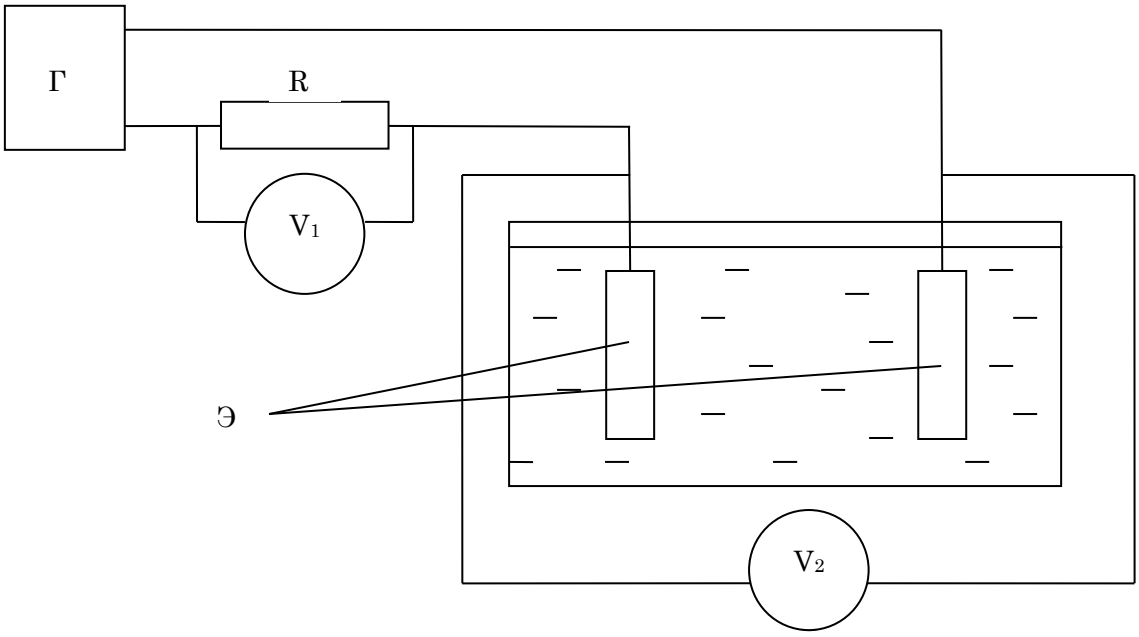
Нашими систематическими исследованиями установлено, что электролиты (как, впрочем, и все жидкости) имеют молекулярную структуру. Следует отметить, что за последнее время было опубликовано достаточно большое количество работ, где приведены экспериментальные данные авторов, которые разделяют эту точку зрения [2-3]. Нами было показано, что микроструктура электролитов изменяется с повышением температуры, и это изменение может быть довольно значительным. Для нового этапа качественного развития химической и биотехнологической промышленности это понимание будет играть решающую роль в формировании конкурентных сегментов рынка в 21 веке». Многообразие возможных вариантов проявления аномально высокой электрофоретической подвижности материальных объектов в химических системах показывает, что на скорость движения объектов, безусловно, могут оказывать и трибоэлектрические процессы, которые неизбежно возникают при движении объектов в химических системах относительно друг друга. Движение электрического тока в гетерогенных системах может вызвать перемещение компонентов системы относительно друг друга. В свою очередь такое движение может вызвать увеличение потока электронов в системе. Другими словами, движение потоков жидкости с различной величиной электропроводности может повысить химическую активность на границе раздела фаз. Отсюда следует необходимость детального изучения траектории движения электрического тока в системе твердое/жидкость. Мы исходили из анализа взглядов М. Фарадея о воздействии электрического тока на химические реакции [4]. В основе научных представлений, которые развивал М. Фарадей, лежат, в частности, представления о дискретном характере электрического тока. По нашим данным дискретный характер электрического тока может обеспечивать в химических системах коацервацию высокотемпературных оксидных расплавов; анизотропию проводимости высокотемпературных расплавов [5] и др.

Результаты и обсуждение

Мы для большей наглядности использовали модельную систему алюминий/раствор калиевой щелочи, где реакция проходит более интенсивно.

Для экспериментов были взяты предварительно зачищенные алюминиевые электроды в виде металлической проволоки диаметром 2,5 мм. Электроды погружали в водный раствор щелочи с концентрациями 1,46; 3,58 и 5,7% КОН (по химическому анализу). Для приготовления исходных растворов использовали гранулированный КОН (марки «чистый»). Силу тока в электрохимической ячейке регулировали сопротивлением на клеммах при постоянном напряжении. Схема установки приведена на рисунке 1. Была изучена зависимость электрохимического растворения алюминия от концентрации щелочи, времени растворения и частоты переменного тока. Установлено, что электрохимическое растворение алюминиевых электродов начинается сразу при их погружении в раствор КОН с концентрацией 3,58% (R=50 Ом, h=50 Гц). Поверхность металла в этой зоне гладкая и блестящая.

При уменьшении сопротивления до 11 Ом при тех же параметрах частоты тока и концентрации щелочи потеря массы образца по окончании эксперимента возросла до 0,042-0,044 г вместо 0,02 г в предыдущей серии опытов. **Дальнейшее снижение сопротивления до 1 Ом (т.е. увеличение силы тока) практически блокирует растворение электрода – изменение массы составило 0,005-0,007 г Al.** При изучении влияния частоты подаваемого на электроды переменного тока на растворение Al-электродов, частоту изменяли от 20Гц до 200 кГц. Результаты исследований показывают, что заметное растворение металлического алюминия наблюдается (по интенсивности выделения пузырьков и значениям электропроводности раствора) до частот 230-250 Гц, затем процесс стабилизируется (газовыделение уменьшается, а кривые зависимости электропроводности от частоты налагаемого тока выходят на плато). На рисунке 2 представлена зависимость скорости растворения алюминия при концентрации КОН 3,58% и температуре 25^0С.



Г – низкочастотный генератор

R – пакет сопротивлений на 1, 11 и 50 Ом

V_1 –амперметр-милливольтметр, фиксирующий подаваемое на ячейку напряжение

V_2 – амперметр-милливольтметр, фиксирующий снимаемое с ячейки напряжение

Э – металлические электроды

Рисунок 1 – Схема установки по электрохимическому растворению металлов под действием переменного электрического тока

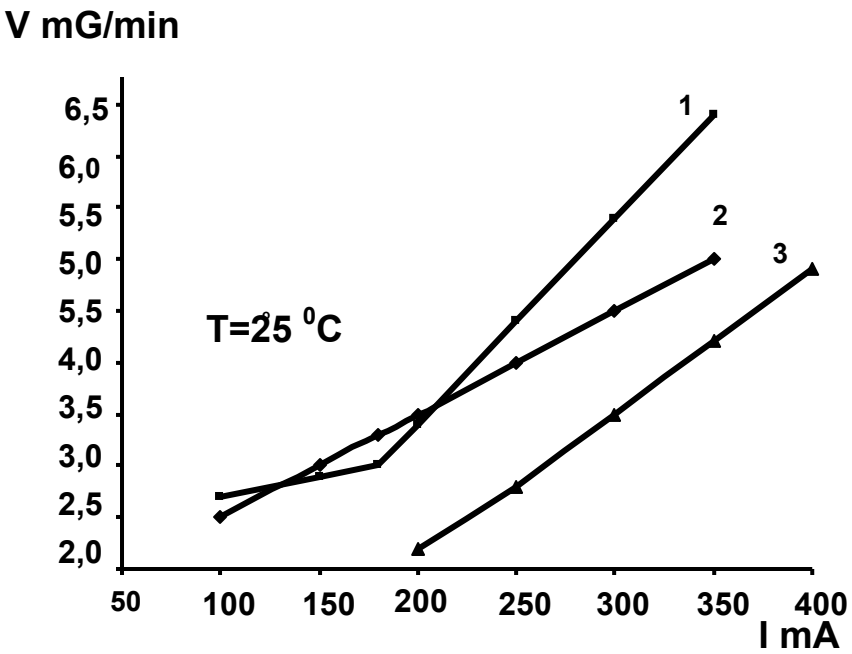
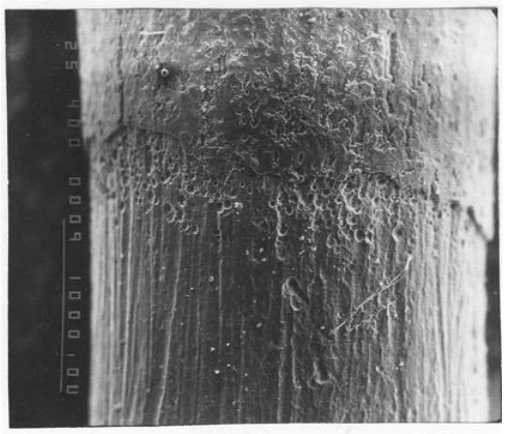
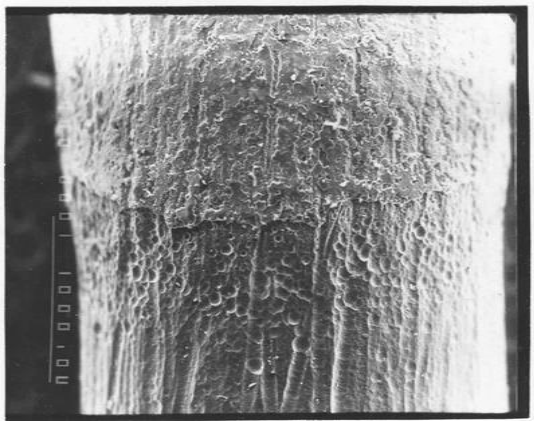


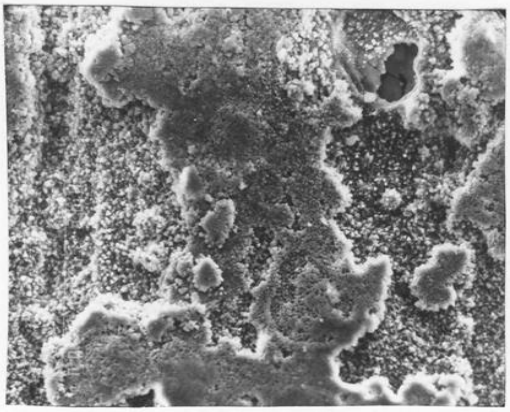
Рисунок 2 – Скорость растворения металлического алюминия в зависимости от силы тока (1 – 50Гц, 2 – 20Гц, 3 - расчетная



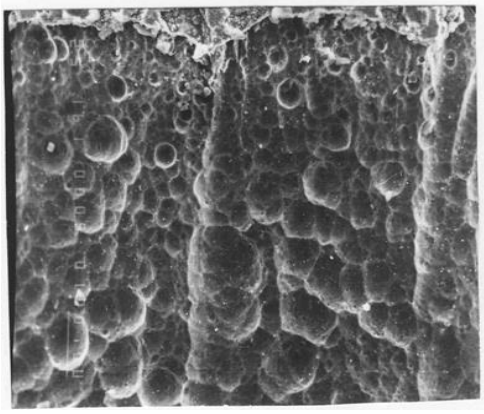
1) Общий вид поверхности Al-электродов через 2 часа (увеличение X40), с частотой 50 Гц и сопротивлением 11 Ом



2) Общий вид поверхности Al-электродов через 2 часа (увеличение X40), с частотой 50 Гц и сопротивлением 11 Ом



3) Общий вид поверхности Al-электродов через 6 часа (увеличение X130), с частотой 50 Гц и сопротивлением 11 Ом



4) Общий вид поверхности Al-электродов через 6 часа (увеличение X130), с частотой 50 Гц и сопротивлением 11 Ом

Рисунок 3 - Al-электроды после травления

На рисунке 3 (фото 1 и 4) показан общий вид поверхности Al-электродов через 2 часа (фото 1 и 2, увеличение X40) и 6 часов (фото 3 и 4, увеличение X130) с момента начала растворения при частоте 50 Гц и сопротивлении 11 Ом. При интенсивном растворении на границе раздела трех фаз электрод-раствор-воздух наблюдался устойчивый газовый слой; высотой 1,0 – 1,5 мм. Наблюдаемое в этой зоне более интенсивное растворение алюминия, как известно, обусловлено ускорением любых химических реакций на границе раздела трёх фаз (твердое/газ/жидкость).

Вся поверхность электродов после 6 часов растворения покрывается пленкой. Полуколичественный анализ фаз на поверхности алюминия образцов показал, что пленка представляет собой фазу, которая содержит калий. Толщина этой пленки меняется в зависимости от глубины погружения электродов в раствор и от времени эксперимента. Структуру и состав соединений калия и алюминия установить данным методом анализа не удалось.

Выводы

Экспериментами показано, что состояние поверхности металла, которая подвергается электрохимическому воздействию, помимо обычных физико – химических факторов может зависеть от конфигурации электродов, транспорта потока электронов по исследуемой системе и частотных характеристик электрического сигнала. Нестационарный электрический ток (даже его простейший вид – меандр) может промотировать химические реакции. Сила тока протекающего через расплав в

условиях его нестационарности может меняться в достаточно широких пределах из – за многих физико – химических факторов: наличие химической реакции, трибоэлектрические эффекты кристаллизация на границе раздела фаз и др. Применение электрического тока может промотировать такие химические реакции, которые считаются маловероятными. При организации электрохимических процессов необходимо учитывать, что стабильная подача электрического тока может привести систему в квазиравновесное состояние, которое будет тормозить дальнейшее развитие химической реакции, а непосредственно химическая реакция может по ходу процесса генерировать электрический ток, который в отдельных случаях будет изменять ход технологического процесса.

Источники

1 Eurocorr 2017 in Combination with the 20th International Corrosion Congress and the Process Safety Congress 2017: Corrosion Control for Safer Living.
2 Шарипов Р.Х., Утелбаева А.Б., Мырзаханов М.М., Кыстаубаева Н.У., Сулейменов Э.Н. О возможности применения нестационарного электрического тока для проведения реакции на границе сталь/щелочной раствор // «Вестник КБТУ». – 2018. №4. – 42-48 с.
3 Шарипов Р.Х., Кенжалиев Б.К., Беркинбаева А.Н., Досымбаева З.Д., Сулейменов Э.Н. Изменение характеристик растворов в ходе выщелачивания минерального сырья с помощью совмещенных электрохимических реакций. Science and world. 2017. № 2 (42). Vol. I, pp. 54 – 60.
4 Фарадей М. Силы материи и их взаимоотношения. - М.: ГАИЗ, 1940. - 113 с.
5 Krasikov S.A., Utelbaev B.T., Suleimenov E.N. Effect of a Nonstationary Electric Current on the Oxide Melt–Gas Phase System // Russian Metallurgy (Metally). - 2018. - Vol. № 2. - P. 197–200.

Предварительная подготовка серпентинита месторождения Житикары и руд кор выветривания месторождения Кундыбай для получения магнезиальных проппантов

Шаяхметова Р.А.[1], Малдыбаев Г.К.[1], Саматов И.Б.[2], Степаненко А.С.[1], Мухаметжанова А.А.[1]

([1]РГП «НЦ КПМ РК», г. Алматы, Казахстан, [2]АО «Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева», г. Алматы, Казахстан)

В докладе представлены исследования по дегидратации серпентинового и каолинового минералов для получения среднеплотных магнезиальных проппантов.

Ключевые слова: серпентин, каолинит, термический анализ, дегидратация, обжиг, магнезиальный проппант.

Одной из важнейших характеристик проппантов, которая обеспечивает их соответствие стандарту, является прочность. Прочность проппантов определяет возможность использования их на больших глубинах при добыче нефти и газа методом гидравлического разрыва пласта (ГРП). Чем больше прочность проппантов, тем дольше они способны противостоять пластовому давлению и, следовательно, тем эффективнее их применение при ГРП [1].

Анализ литературы показал [2-5], что в последнее десятилетие все большее доверие потребителей завоевывают магнезиальные проппанты, производимые из природного сырья на основе серпентинита, оливинита, дунита как самостоятельно, так и в виде смеси с природным кварцполевошпатным песком. Эти проппанты в силу физико-химических особенностей исходного сырья обладают пониженной удельной плотностью. Но у таких продуктов изначально присутствует вода в кристаллической структуре, что отрицательно влияет на конечный продукт. Если проппанты получить без предварительной термообработки, то при обжиге вода, находящаяся в структуре серпентина и каолина, будет удаляться при высоких температурах, тем самым оставляя за собой пустоты и образовывая трещины в них, что неблагоприятно влияет на твердость продукта. Поэтому был проведен предварительный обжиг продуктов перед шихтоподготовкой.

Исходные материалы анализировались на содержание основных элементов различными методами (химическим, рентгенофазовым, термическим).

По данным рентгенофазового анализа техногенных хризотил-асбестовых отходов (таблица 1) минеральную основу их составляет серпентин – $3MgO{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$, содержащий кремнезем в кристаллическом и аморфном состоянии.

Таблица 1 – Рентгенофазовый состав асбестовых отходов

Компонент	Формула	Массовый %
Серпентин	$3MgO{\cdot}2SiO_2{\cdot}H_2O$	59
Тальк	$3MgO{\cdot}4SiO_2{\cdot}H_2O$	19
Брусит	$Mg\ (OH)_2$	6
Форстерит	Mg_2SiO_4	5
Оксид магния	MgO	3

Из прочих компонентов, присутствующих в исходных пробах, железа содержится до 5-6 % в форме оксидов – гематита и магнетита.

Ниже на рисунке 1 приведены данные термического анализа хризотил асбестовых отходов.

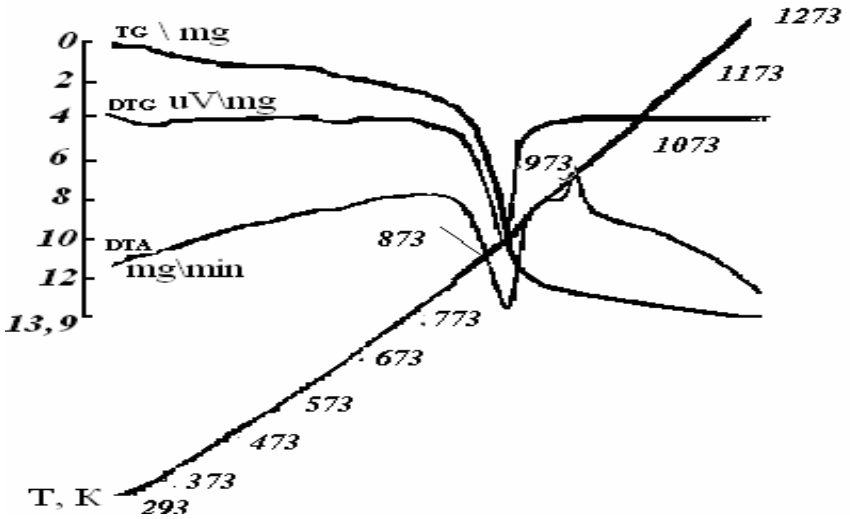


Рисунок 1 – Термический анализ хризотил-асбестовых отходов

По данным дифференциально-термического анализа образец исходных асбестовых отходов идентифицирован как хорошо окристаллизованный минерал из группы – серпентина. Термоаналитические и термогравиметрические параметры позволяют отнести его к разновидности хризотил-асбеста. О развитости кристаллического строения этого образования свидетельствует наличие на DTA-кривой (рисунок 1) при 600°С глубокого эндотермического пика, переходящего в области 720 °С в другой пик экзотермической направленности. Реакция, вызвавшая вынос из системы значительного количества тепла, обусловлена выходом из октаэдрического слоя структуры гидроксильной воды (Δm 440-700°С = 10,2 %).

Обезвоживание минерала ведет сначала к упразднению бруситоподобного слоя структуры, а затем к разрушению кремнекислородного каркаса, которое сопровождается увеличением выделения тепловой энергии – экзотермический эффект (600-720°С).

Наряду со ступенчатым характером обезвоживания пробы, термогравиметрия фиксирует непрерывную убыль массы образца во всем диапазоне температур достигающая до 15% потери от массы образца.

В процессе термической деструкции весьма вероятно образование и выделение в атмосферу незначительного количества HCl, однако диагностика этого имеющимися средствами анализа затруднена.

Выполненный термогравиметрический анализ исходных проб подтвердил наличие в них хризотил-асбеста с развитым кристаллическим строением, о чем свидетельствует глубокий эндотермический пик в области 720°С, переходящий в другой пик экзотермической направленности.

Рентгенофазовый анализ глины м. Кундыбай выполнен на полуколичественной основе по дифрактограммам с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз.

Термогравиметрический анализ образцов проб выполнен на дериватографе Q-1000D. Используемый метод основан на регистрации прибором изменений термохимических и физических параметров вещества, которые могут быть вызваны при его нагревании. Производство анализа осуществлялось в воздушной среде, в диапазоне температур от 20 до 1000°С.

Минеральный и вещественный состав глины из площади Кундыбай по результатам рентгенофазового и термогравиметрического анализа приведены ниже.

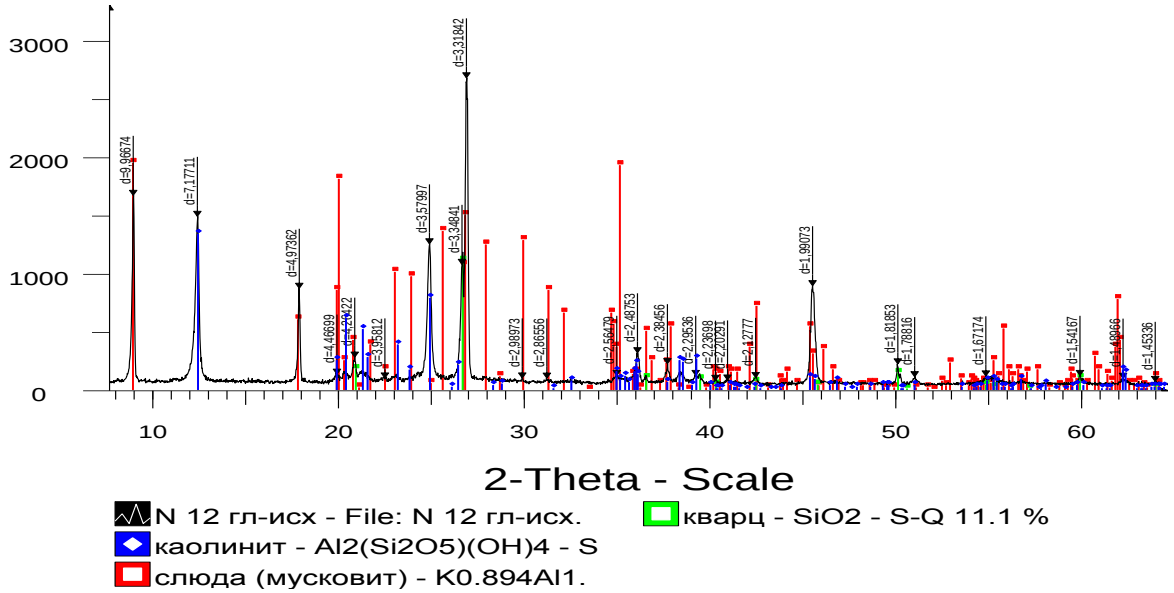


Рисунок 2 – Дифрактограмма глины месторождения Кундыбай

Таблица 2 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа глины м. Кундыбай

Название минерала	Формула	Концентрация, %
каолинит	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	67,6
слюда (мусковит)	$K_{0.894}Al_{1.93}(Al_{0.943}Si_{2.829}O_{10})((OH)_{1.744}F_{0.256})$	20,8
кварц	SiO_2	11,6

Как показывают данные рентгенофазового анализа, основная часть глины состоит из минералов каолинита, которая при высоких температурах преобразовывается в структуру муллитной фазы.

Установление вещественного состава активной части порошковой пробы проводилось по морфологиям термических кривых и численных значений интенсивностей эндо – и экзотермических эффектов с использованием сопряженных с ними термогравиметрических показаний TG – линий (таблица 3).

Таблица 3 – Состав глины м. Кундыбай по данным термического анализа

Минеральный и вещественный состав	Содержание, %
Каолинит	50,8
Гидрослюда	4,7
Монтмориллонит	3,3
Гетит	2,4
Кварц	~30
Термически инертные вещества (ПШ, КПШ, SiO2 и др.)	~9,0

Из данных комплексного анализа следует, что руда месторождения Кундыбай, является глиноземсодержащей, углерод - кремнеземистой и представляет собой ультрадисперсную систему.

Термический анализ этой пробы выявил реакции, характерные для разложения каолинита. Присутствие его в пробе обозначилось наличием на кривой DTA глубокого эндотермического пика, при 500 °С и интенсивного экзотермического пика при 890 °С. Эндотермическая реакция протекает в интервале 340-625 °С и вызвана удалением из

структуры конституционной воды. При дальнейшем динамическом нагревании образца (до предела в 820 °С) обезвоженный кремнекислородный каркас каолинита еще сохраняет свою целостность. Но за пределами этой температуры происходит разрушение структуры с переходом ее в новую конструкцию, соответствующим кристаллическим решеткам одной из следующих фаз – муллита, кристобалита или энстатита. Реакция сопровождается с активным выбросом тепловой энергии и завершается в области 900 °С (рисунок 3).

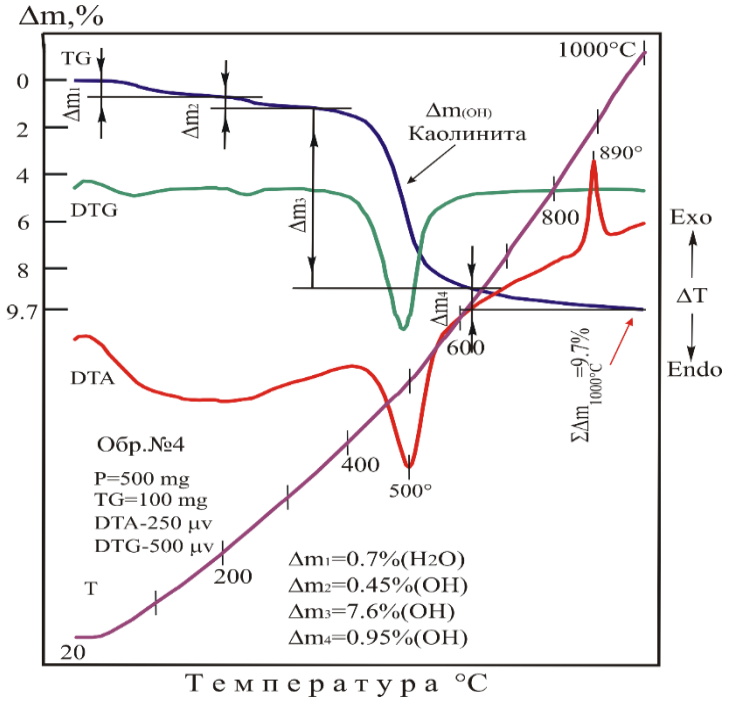


Рисунок 3 – Термический анализ руды месторождения Кундыбай

В результате прогревания образца в пределах 340-625 °С, каолинит теряет гидроксильную воду в количестве 7,6% от массы навески. В соответствии со стехиометрической формулой данного минерала и потери веса при его прокаливании содержание каолинита в пробе составляет 50,8% (таблицы 3 и 4).

В качестве термически активных примесей в пробе обнаружены монтмориллонит (3,3%), гидрослюда (4,7%) и гидрооксид железа – гетит (2,4%). Содержание монтмориллонита и гидрослюды подсчитывались с использованием их выбросов (H_2O) в интервале 20-200 °С и (ОН) в промежутке 625-1000 °С, (таблица 4). Диагностирование гетита и определение его количества производились по эндотермическому эффекту на DTA-кривой, по DTG-проявлению и по убыли массы веса образца [Δm_2=0.45%(ОН)] в промежутке 200-340 °С.

Таблица 4 – Термогравиметрические показания образца в пределах 20-1000°С

Последовательность потери веса	Количество потери веса, в %	Летучие компоненты нагретого образца	Интервал температур этапа разложения, °С
Δm_1	0.7	H_2O	20-200
Δm_2	0.45	ОН	200-340
Δm_3	7.6	ОН	340-625
Δm_4	0.95	ОН	625-1000
$\Delta m_{1000°C}$	9.7	H_2O, ОН	20-1000

Высокая скорость дегидроксилизации структуры и интенсивность развития экзотермического эффекта при 890°С свидетельствует о хорошей упорядоченности кристаллической решетки данного минерала.

Поскольку хорошо развитая кристаллическая структура каолинита не содержит в себе молекулярной воды, то отмеченная в пределах 50-200°С реакция дегидратации принадлежит к низкотемпературному обезвоживанию гидрослюды. В этом промежутке температур данный минерал теряет воду, равную 0,7 % веса образца. К гидроксильной части водного состава гидрослюды следует отнести фоновое изменение веса, за вычетом из нее других летучих веществ, образованных в результате разложения гетита (200-340 ^{o}С), каолинита (340-625°С), кальцита (630-760°С) и монтмориллонита (760-870°С), что соответствует 0,95% (ОН) от массы образца.

Результаты термогравиметрического анализа показали, что каолинит в исходной руде по количественному содержанию является главным породообразующим минералом.

Исходя из полученных данных, был проведен обжиг образцов в муфельной печи «Снол-1200». Температура обжига составила 950°С. Для полного удаления химически связанной воды, в обоих случаях, образцы выдерживали 2 часа.

Ниже в таблице 5 приведены результаты предварительного обжига серпентинита и каолиновой глины м. Кундыбай.

Таблица 5 – Результаты предварительного обжига серпентинита и глины м. Кундыбай

Наименование продукта	Исходная масса до обжига, г	Температура, °С	Время, минут	Масса после обжига, г	Потери при прокалке	
					г	%
Серпентин	50	950	120	43,2	7,8	15,6
Глина м. Кундыбай	50	950	120	45,4	4,6	9,2

Из представленных данных видно, что потеря веса серпентина и каолина соответствуют проведенным выше термическим анализам.

Таким образом, оптимальной температурой предварительного обжига продуктов является 950°С, время обжига 2 часа, при этом потери веса составляют для серпентина и каолина 15,6 и 9,2 % соответственно. В таких условиях получается обезвоженный продукт, который в дальнейшем благоприятно должен повлиять на получение среднеплотных, высокопрочных магнезиальных проппантов с образованием более крепких и уплотненных частиц продукта.

Источники

1 Патент US №8722188. Керамические проппанты, содержащие кристаллический глинозем / Fuss T., San-Miguel L., Dickson K.R., Stephens W.T. Опубл. 13.05.2014.
2 Патент RU2613676C1. Способ изготовления магнийсиликатного проппанта и проппант / Пейчев В.Г., Плотников В.А., Глызин Э. В. Опубл. 21.03.2017, бюл. № 9.
3 Патент RU 2463329 C1. Способ изготовления высокопрочного магнийсиликатного проппанта / Плотников В.А., Плинер А.С., Пейчев В.Г., Плинер С.Ю.. Опубл. 10.07.2014, бюл. № 19.
4 Патент RU №2472837. Легкий проппант / Можжерин А.В., Мигаль В.П., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А., Симановский Б.А., Розанов О.М. Опубл.. 20.01.2013.
5 Патент РФ №2515280. Способ изготовления магнезиального проппанта / Плотников В.А., Пупышев Ю.А., Кобзев В.В. Опубл. 10.05.2014.

Материалы

Международной научно-практической конференции «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана»,

посвященной

10-летию Казахстанской национальной академии естественных наук
и
25-летию Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан

Ответственные редакторы:

академик, д.т.н. А.А. Жарменов
академик, д.т.н. А.Ж. Терликбаева
профессор, д.т.н. С.В. Ефремова

ISBN 978-601-332-285-8

Компьютерная верстка **Стукалова Н.Г.**