

ГОДИШНИК
НА
МИННО-ГЕОЛОЖКИЯ УНИВЕРСИТЕТ
“СВ. ИВАН РИЛСКИ” - СОФИЯ

Том **58**
Свитък II: ДОБИВ И ПРЕРАБОТКА НА
МИНЕРАЛНИ СУРОВИНИ

ANNUAL
OF
UNIVERSITY OF MINING AND GEOLOGY
“ST. IVAN RILSKI” – SOFIA

Volume **58**
Part II: MINING AND MINERAL PROCESSING



Издателска къща “Св. Иван Рилски”
Publishing House “St. Ivan Rilski”
София, 2015
Sofia, 2015

ISSN 1312-1820

РЕДАКЦИОННА КОЛЕГИЯ

доц. д-р Павел Павлов – главен редактор
проф. д-р Вяра Пожидаева – зам. главен редактор
проф. д-р Венцислав Иванов – председател на редакционен съвет
проф. д-р Йордан Кортенски – председател на редакционен съвет
доц. д-р Антоанета Янева – председател на редакционен съвет
проф. д-р Десислава Костова – председател на редакционен съвет
инж. Александрина Пачалова – секретар

РЕДАКЦИОНЕН СЪВЕТ

на Свитък II: Добив и преработка на минерални суровини

проф. д-р Венцислав Иванов – председател
проф. д-р Иван Нишков
проф. д-р Михаил Михайлов
проф. д-р Валери Митков
доц. д-р Станислав Топалов
проф. д-р Паулин Златанов

СЪДЪРЖАНИЕ

| | | |
|---|---|----|
| Георги Дачев | Експериментално изследване на натоварването на изолиран поддържащ целик в условията на находище „Гюдюрска” | 9 |
| Ю.М. Халимендик А.В. Бруй А.С. Баришников | Ефективност при използването на въжени анкери за поддържане на подготвителните изработки при слаби скални стени | 13 |
| Теменуга Георгиева Иван Аврамов | Приложение на числовото моделиране при изземване на запасите от граничния целик в блок 150 на рудник Челопеч | 16 |
| Ивайло Копрев Ангел Паскалев | Производителност на широко обхванат подводен разрохвач | 22 |
| Ангел Паскалев Ивайло Копрев | Подводен или открит добив на полезни изкопаеми. Ползи и вреда | 25 |
| Е.В. Прокопенко С.В. Борщевский С.В. Масло | Прогнозна оценка за рационално управление на отвалите при воденето на минни работи | 28 |
| Нандор Тамашкович Павел Павлов Детлев Тондера Катлийн Дребенщад | Подходи при възстановяване на податливи на втечняване насипища в стари открити лигнитни мини | 31 |
| Мартин Банов Павел Павлов | Физико-химична характеристика на насипища с геологични материали, изградени при добив на медна руда | 38 |
| Павел Павлов Мартин Банов Детлев Тондера | Изследване на геоложки материали за целите на рекултивацията | 44 |
| Самаров В.Н. Непомнящий В.З. Комлева Е.В. | О кольском международном кластере технологий обращения с высокоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом | 49 |
| Михаил Вълков | Премествания на земната повърхност при прокаряване на два успоредни тунела на метрото - III част | 53 |
| Виолета Трифонова-Генова | Изследване на подземни рамки, подложени на линейни премествания и температурни въздействия | 56 |
| Виолета Трифонова-Генова | Изследване върху допълнителните напрежения около кръгла изработка, натоварена със съсредоточена сила | 60 |
| Дору Циоклеа Константин Лупу Йон Черге Флорин Радой Влад Михай Паскулеску | Изчислителни методи при управление на вентилационни мрежи | 64 |

| | | |
|---|--|------------|
| Елена Власева Захари Динчев | Взаимодействие между естествената и механична вентилация на транспортен тунел | 67 |
| Веселин Христов Радостин Каракерезов Станислав Топалов | Прогнозиране замърсяване на въздуха в минен район с прах чрез изкуствена невронна мрежа | 73 |
| Благовеста Владкова | Управление на риска за безопасност и здраве при работа с циансъдържащи съединения в минната промишленост | 77 |
| Силвия Иванова Михаил Михайлов | Върху оценката на опасността от подхлъзвания и падания | 82 |
| Пламен Георгиев Цветелина Иванова Василина Янкова | Моделиране дисперсията на SO ₂ , отделен инцидентно в атмосферата при работата на ТЕЦ „Бобов дол” | 90 |
| Тот Лоранд Георге Артур Гаман Анжела Каламар Ковач Мариус Симион Сорин | Изследване на негативните ефекти върху околната среда при замърсяване на въздуха със серен диоксид | 96 |
| Майя Вацкичева Пламен Савов | Определяне на коефициента на топлинен пренос при комплексно охлаждане чрез конвекция и радиационен обмен на скални образци | 99 |
| Теодора Янкова Марин Ранчев Ирена Григорова Иван Нишков | Безцианидно извличане на благородни метали | 103 |
| Величка Христова | Използване методите на обогатяване за извличане на желязо от некондиционни продукти и отпадъци от преработването на железни руди | 109 |
| Наталия Звягинцева Константин Гуменюк | Интензификация на процеса на флотация при преработка на летливия прах (пепелината) в топлоелектростанция | 113 |
| Теодора Тинкова Ирена Григорова Георги Парасков Иван Нишков | Композитни материали на основата на гипс и пепелина | 118 |
| Иван Градинаров Виктор Стоилов Димитър Георгиев | Реактор за разграждане по метода на кипящ слой, на отпадък от флотация на медни шлаки в Аурубис България | 123 |
| О. Л. Лобачева | Отделяне на разтворители във водни солени разтвори чрез натриев додецил сулфат | 126 |

| | | |
|---|---|------------|
| Величка Христова | Рентгенов и микроскопски анализ на реален некондиционен материал от преработването на железни руди | 129 |
| Невена Кехайова | Адсорбция на манган в статични и динамични условия – фактори оказващи влияние върху сорбционните процеси | 134 |
| Катерина Николова Анатолий Ангелов Светлана Браткова Ани Стефанова | Влияние на различни видове сепаратори върху ефективността на двукамерна микробна горивна клетка | 140 |
| Петя Генчева | Препоръки за защита от корозия на бетонни повърхности | 144 |
| Маринела Панайотова Владко Панайотов | Отпадъците от металургията на черни метали като ресурс | 150 |
| Ирена Спасова Марина Николова Пламен Георгиев Стоян Грудев | Биотехнологично пречистване на замърсени води посредством система продуцираща големи количества биологично разградима органична материя | 156 |
| Стоян Грудев Ирена Спасова Марина Николова Пламен Георгиев | Предотвратяване на генерирането на кисели дренажни води в халда, състояща се от уран-съдържащи минни отпадъци | 160 |
| Маринела Панайотова | Възможно използване на клиноптилолит, модифициран с метали, за отстраняване на хром от отпадъчни води | 163 |
| Марина Николова Ирена Спасова Пламен Георгиев Стоян Грудев | Микробно отстраняване на тежки метали от активна утайка за получаване на висококачествен компост | 168 |
| Петя Генчева Теодора Христова | Мерки за ограничаване на корозията на метални тръби в пречиствателна станция за инфилтратни води | 173 |
| Господинка Гичева Нели Минчева | Синтез на полупроводникови наночастици от метални ксантогенати | 179 |
| С. Силге М. Златев | Обогатяване на желязна руда – как да го постигнем с по-малко ресурси | 182 |

CONTENTS

| | | |
|--|--|-----------|
| Georgi Dachev | Experimental investigation of the load of support isolated in a pillar in times the deposit "Gyudyurska" | 9 |
| Iurii Khalymendyk Anna Bruy Anatolii Baryshnikov | The effectiveness of cable bolts application for gateroad maintenance in conditions of soft enclosing rocks | 13 |
| Temenuga Georgieva Ivan Avramov | Application of numerical modeling for crown pillar extraction in block 150 of Chelopech mine | 16 |
| Ivailo Koprev Angel Paskalev | Efficiency of bulk cutter | 22 |
| Angel Paskalev Ivailo Koprev | Deep sea mining risks and impacts compared to on land mining | 25 |
| Е.В. Прокопенко С.В. Борщевский С.В. Масло | Прогнозная оценка для рационального управления отвалом в ходе ведения горных работ | 28 |
| Nandor Tamaskovics Pavel Pavlov Detlev Tondera Cathleen Drebenstedt | Remediation approaches for liquefaction susceptible dumps of former opencast lignite mines | 31 |
| Martin Banov Pavel Pavlov | Physico-chemical characterization of dumps, built during excavation of copper mining | 38 |
| Pavel Pavlov Martin Banov Detlev Tondera | Survey of geological materials for the purpose of reclamation | 44 |
| Victor Samarov Vitaly Nepomnutshy Elena Komleva | About the kola international cluster of technologies for the management of high-level radioactive waste and spent nuclear fuel | 49 |
| Michayl Vulkov | Subsidence of the earth's surface by the construction of parallel tunnels the metropolitan II | 53 |
| Violeta Trifonova–Genova | Study of underground frames subject linear displacements and temperature influences | 56 |
| Violeta Trifonova–Genova | Research on additional stresses around the circular mining loaded with concentrated force | 60 |
| Doru Cioclea Constantin Lupu Ion Gherghe Florin Rădoi Vlad Mihai Păsculescu | Computational methods for ventilation networks management | 64 |

| | | |
|---|--|------------|
| Elena Vlasseva Zahari Dinchev | Natural and mechanical ventilation interaction in road tunnels | 67 |
| Veselin Hristov Radostin Karakerezov Stanislav Topalov | Dust air pollution predicting in a mining area by artificial neural network | 73 |
| Blagovesta Vladkova | Risk management for safety and health by work with cyan-containing compounds in the mining industry | 77 |
| Silvia Ivanova Michael Michaylov | Slip-and-fall hazard assessment | 82 |
| Plamen Georgiev Cvetelina Ivanova Vasilina Yankova | Modeling of the SO ₂ dispersion in atmosphere accidentally released during the operation of TPP "Bobov dol", Bulgaria | 90 |
| Toth Lorand George Artur Găman Angela Călămar Kovacs Marius Simion Sorin | Study on negative effects on the environment due to air pollution with SO ₂ | 96 |
| Maya Vatzkitcheva Plamen Savov | Calculation of heat transfer coefficient for complex cooling by convection and radiation exchange of rock samples | 99 |
| Teodora Yankova Marin Ranchev Irena Grigorova Ivan Nishkov | Non cyanide recovery of precious metals from metallurgical industry | 103 |
| Velichka Hristova | Using beneficiation methods for extraction of iron from low-grade material and waste from processing of iron ores | 109 |
| Наталья Звягинцева Константин Гуменюк | Интенсификация процесса флотации при переработке золуноса теплоэлектростанций | 113 |
| Teodora Tinkova Irena Grigorova Georgi Paraskov Ivan Nishkov | Composite materials based on gypsum and fly ash | 118 |
| Ivan Gradinarov Victor Stoilov Dimitar Georgiev | Decomposition of flotation tail from Aurubis Bulgaria flotation plant by fluidized bed reactor | 123 |
| O. L. Lobacheva | Solvent sublation in water-salt solutions by sodium dodecylsulfate | 126 |
| Velichka Hristova | X-ray and microscopic analysis of waste from the processing of iron ores | 129 |

| | | |
|---|---|------------|
| Nevena Kehayova | Manganese adsorption under static and dynamic conditions – factors impacting sorption processes | 134 |
| Katerina Nikolova Anatoliy Angelov Svetlana Bratkova Ani Stefanova | Impact of different types of separators on the efficiency of a dual-chambered MFC | 140 |
| Petya Gencheva | Recommendations for corrosion protection of concrete surfaces | 144 |
| Marinela Panayotova Vladko Panayotov | Waste from ferrous metallurgy as resource | 150 |
| Irena Spasova Marina Nicolova Plamen Georgiev Stoyan Groudev | Biotechnological cleaning of polluted waters by means of a system producing large amounts of biodegradable organic matter | 156 |
| Stoyan Groudev Irena Spasova Marina Nicolova Plamen Georgiev | Prevention of the generation of acid drainage waters in a heap consisting of uranium-bearing mining wastes | 160 |
| Marinela Panayotova | Possible use of metal-modified clinoptilolite for chromium removal from wastewater | 163 |
| Marina Nicolova Irena Spasova Plamen Georgiev Stoyan Groudev | Microbial removal of heavy metals from activated sludge for producing a high-quality compost | 168 |
| Petya Gencheva Teodora Hristova | Measures to reduce corrosion of metal pipe treatment plants infiltrated waters | 173 |
| Gospodinka Gicheva Neli Mintcheva | Metal xanthate precursor for semiconductor nanoparticles preparation | 179 |
| S. Silge M. Zlatev | Iron ore washing – achieve more with fewer resources | 182 |

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА НАТОВАРВАНЕТО НА ИЗОЛИРАН ПОДДЪРЖАЩ ЦЕЛИК В УСЛОВИЯТА НА НАХОДИЩЕ „ГЮДЮРСКА”

Георги Дачев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, georgidachev87@gmail.com

РЕЗЮМЕ. Определянето на естественото напрегнато състояние в масива е един от най-важните входни параметри необходим за всеки модел. В подземният добив на полезни изкопаеми вследствие непрекъснатите експлоатационни дейности се индуцира ново поле на напрежения. Двете полета на напрежения (естественото плюс индуцираното) образуват допълнително поле което оказва съществено влияние върху напрегнатото и деформирано състояние в системата на разработване и нейната дълговременна устойчивост. Тази публикация е посветена на метод за оценка прираста на натоварването на един изолиран поддържащ целик чрез експериментални изследвания.

Ключови думи: напрегнато състояние, поддържащи целици, деформации, конвергенция, технология на добив, прибор

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE LOAD OF SUPPORT ISOLATED IN A PILLAR IN TIMES THE DEPOSIT "GYUDYURSKA"

Georgi Dachev

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, georgidachev87@gmail.com

ABSTRACT. The determination of the natural stress state in the array is one of the most important input parameters required for each model. In underground mining due to continuous operational activities induce new field of tensions. Both fields of stress (natural plus induced) form additional field which has a significant impact on stress and strain state in the system development and its long term sustainability. This publication is dedicated to a method for evaluating the load on a supporting pillar by experimental research.

Key words: stress state, supporting pillar, deformations, convergence, mining technology, device

Въведение

За осигуряване на геомеханичната устойчивост при камерно-стълбовата система на разработване много често се използват междукамерни поддържащи целици с различна форма и напречно сечение. Целта при тези системи на разработване е да се добие максимален обем полезно изкопаемо при постигане на максимална безопасност. Известна е трудността при оразмеряването на целиците и разбирането което се е наложило да се определи формата на т.н. „оптимален целик”. С помощта на него ще бъде възможно да се управлява и устойчивостта на системата Добивна Камера/Поддържащ Целик (ДК/ПЦ). Основният проблем при това оразмеряване е неизвестното натоварване на конструктивните елементи (поддържащите целици) дължащо се на: интензивността при развитието на експлоатационните процеси, местоположението в добивният участък, конфигурацията на естественото поле на напрежения, структурните характеристики и свойствата от които е изграден целика и т.н. Съществуват множество различни методи за определяне на напрегнатото и деформирано състояние (НДС) в масива. Основен дял заемат деформационните методи, които са базирани на теорията на еластичността и механиката на деформируемо твърдо тяло [3,6]. При тези

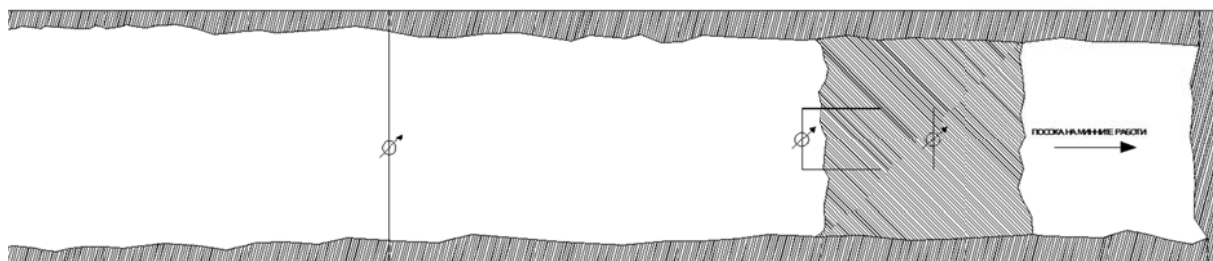
методи деформациите се измерват с различни измерителни системи-механична, индукционна, оптична и т.н.

Постановка на експеримента

За определяне прираста на напрегнатото състояние в един изолиран ново оформен поддържащ целик от нас е избрана схема на измерване която ще ни даде възможност за определяне на: вертикалните деформации в централната част на целика и посредством останалите параметри определяне на неговото НДС; измерване на конвергенцията между основното горнище и долнище в централната част на добивната камера. Постановката на тези измервания е представена на фигура 1.

Избраното място на експеримента е на добивен хоризонт 675 в находище „Гюдюрска” в един от експлоатационните блокове (19-а) от находището, където се водят технологични процеси свързани с добива. В експерименталния участък режима на работа е следният: Първоначално се оформя поддържащ целик, а след това и камерата около него. Постановката на експеримента е следната: В един поддържащ целик намиращ се в централната част на

експлоатационният добивен блок в две съседни взаимно перпендикулярни равнини (стени) се инсталират две замерни станции (ЗС1 и ЗС2) (фигура 1). За получаване на допълнително количество данни необходими за параметричното изследване се следи и конвергенцията между горнище и долнище в камерата (ЗС3) от противоположната страна на водене на добивните процеси. Експерименталният участък е показан на фигура 3, в които са показани местата на измерване и последователността при водене на добивните процеси. За



Фиг. 1. Постановка на измерванията в изследваният участък

За извършване на тези измервания е създаден прибора Деформометър 1.0", които е представен на фигура 2. Уреда е предназначен да мери при различна база на измерване (деформациите в поддържащите целици и конвергенцията в добивните камери). Диапазона на измерване на прибора е 10 mm. Мобилността при измерване с този прибор дава възможност да се разделят добивните операции от процеса на измерване.



Фиг. 2. „Деформометър 1.0”

Таблица 1. Технологични параметри на прибора „Деформометър 1.0”

| Наименование | Стойност | Мярка |
|--|---------------|----------|
| Обхват на измерването/ точност на измерването | 10,0/ 0,01 | mm mm |
| Обхват на измерването/ точност на измерването | 5,0/ 0,001 | mm mm |
| Технически данни: | - | - |
| Височина на прибора | 290 | mm |
| Ширина на прибора | 110 | mm |
| Тегло на прибора | 1,60 | kg |

да сме сигурни, че мерим вертикални деформации в целика (както на пресата при изпитване на цилиндрични ядрови образци) и конвергенцията в камерата сме избрали да мерим в централните части на целика. В тази част от целика се очакват максимални премествания, които са равномерно разпределени на натиск. При т.н. стълбообразни поддържащи целици се смята че в централната си част те се натоварват вертикално [5].

Методика на измерването

1. Върху ново оформеният целик се избират местата за инсталиране на замерните станции. 2. Инсталират се замерните станции в стените на целика, както и в горнището и в долнището на камерата. Инсталираните репери се защитават от взривните работи. 3. Извършват се начални отчети във всяка замерна станция. В хода на експлоатационната дейност се извършват периодични измервания, които в началото са с висока честота (всеки ден), а след анализа на резултатите се избира действителният интервал на измерване (седем дни). Съставя се база данни и резултатите се представят в табличен и в графичен вид, както е демонстрирано на фигура 4 и таблица 2. 4. Тези измервания продължават да се осъществяват до промяна на показанията. Измерванията се осъществяват в следният ред: След инсталиране на трите ЗС започва да се следи процеса на натоварване обусловено от оформянето на съседният поддържащ целик и свързаните с това експлоатационни процеси; едновременно с това се следи и разширяването на камерата около експерименталния наблюдаван целик.

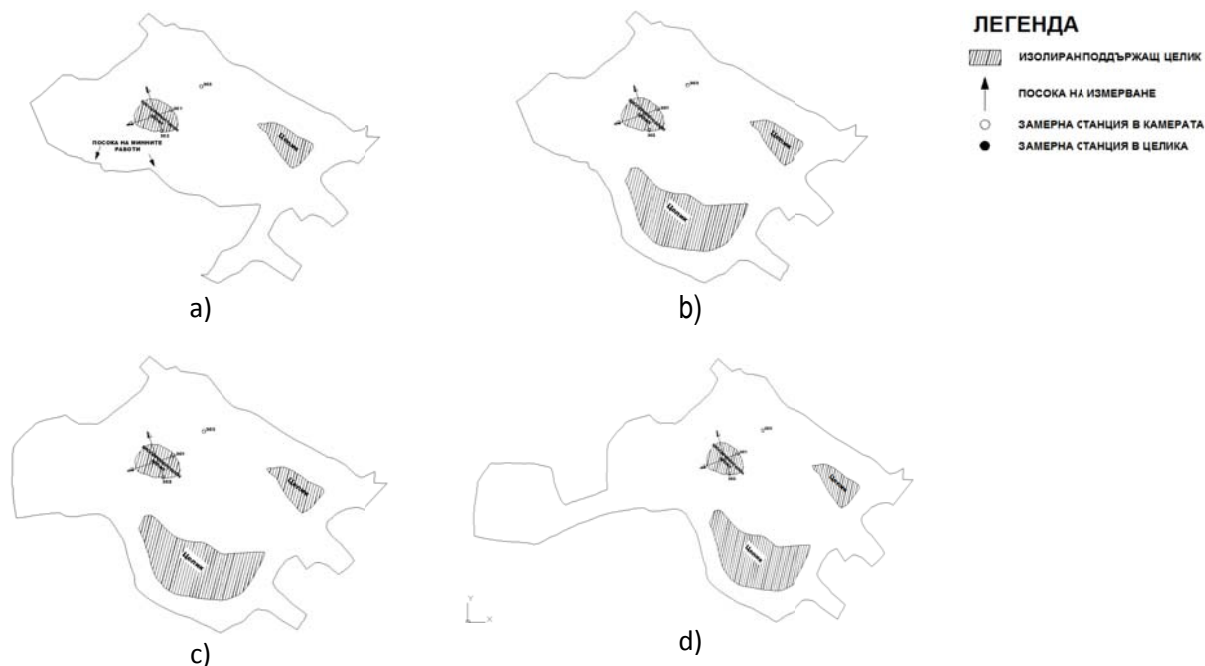
Резултати

Резултатите от извършените измервания и последователността при оформяне на поддържащите целици и добивните пространства (камерите) са представени в таблица 2 и на фигура 3 пояснени с легенда.

Началото на измерванията е съгласно фигура 3 а). Започва да се оформя третият поддържащ целик с площ от 55 m², и камерата около него както е представено на фигура 3 б). Следва развитие на добивните процеси в западната част на експлоатационния участък (фигура 3 с), респективно уширяване на добивната камера. На фигура 3 d) е представено крайното фактическо положение на експлоатационния добивен участък. В момента в които се реализира оформянето на последната камера (фигура 3d) се наблюдава разрушаване от едната (западната) страна

на експерименталният целик. От анализът на данните и механизма при разрушаване на наблюдаваният целик се

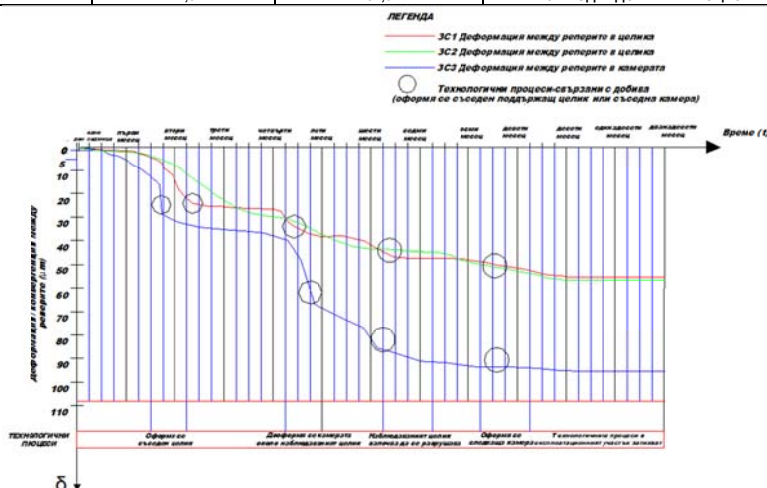
установяват признаци на гранично напрегнато състояние в целика.



Фиг. 3. Етапи при отработване на експлоатационният участък: а) в начално положение на измерване; б) след оформяне на съседен целик. в) след оформяне на цялата камерата около наблюдаваният целик; д) в края на експлоатацията при формяне на нова камера

Таблица 2. Експериментално получени резултати от измерванията

| № НА ОТЧЕТА | ПЕРИОД НА ОТЧЕТА [ДНИ] | СУМАРНА ДЕФОРМАЦИЯ В ЦЕЛИКА "IN SITU"(μm) | СУМАРНА ДЕФОРМАЦИЯ В КАМЕРАТА "IN SITU"(μm) | ТЕХНОЛОГИЧЕН ПРОЦЕС | Сумарен обем добивни работи, m ³ |
|-------------|-------------------------|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 0,0 | 0,0 | Оформя се съседен целик | 10 |
| 2 | 1 | 0,0 | 0,0 | Оформя се съседен целик | 18 |
| 3 | 1 | 0,0 | 0,0 | Оформя се съседен целик | 30 |
| 4 | 1 | 0,0 | 0,1 | Оформя се съседен целик | 41 |
| 5 | 1 | 0,1 | 0,2 | Оформя се съседен целик | 50 |
| 6 | 3 | 0,3 | 0,5 | Оформя се съседен целик | 65 |
| 7 | 3 | 0,4 | 0,7 | Оформя се съседен целик | 82 |
| 8 | 3 | 0,9 | 0,9 | Оформя се съседен целик | 103 |
| 9 | 3 | 1,0 | 1,2 | Оформя се съседен целик | 121 |
| 10 | 3 | 1,1 | 1,5 | Оформя се съседен целик | 130 |
| 35 | 7 | 8,2 | 28,5 | ЦЕЛИКЪТ Е ОФОРМЕН | 240 |
| 36 | 7 | 14,0 | 31,5 | Оформя се камера | 267 |
| 37 | 7 | 22,0 | 33,0 | Оформя се камера | 285 |
| 38 | 7 | 24,5 | 34,5 | Оформя се камера | 302 |
| 39 | 7 | 26,5 | 35,0 | Оформя се камера | 326 |
| 55 | 7 | 37,5 | 48,0 | КАМЕРАТА Е ОФОРМЕНА | 460 |
| 56 | 7 | 38,5 | 54,0 | Оформя се съседна камера | 486 |
| 57 | 7 | 41,5 | 58,5 | Оформя се съседна камера | 512 |
| 58 | 7 | 41,5 | 59,0 | Оформя се съседна камера | 534 |
| 75 | 7 | 47,5 | 91,0 | ОФОРМЕНА Е СЪСЕДНА КАМЕРА И ПОДХОДА КЪМ НЕЯ | 815 |
| 80 | 7 | 47,5 | 91,0 | НЕ СЕ ВОДЯТ ДОБИВНИ ПРОЦЕСИ | - |
| 90 | 7 | 47,5 | 91,0 | НЕ СЕ ВОДЯТ ДОБИВНИ ПРОЦЕСИ | - |



Фиг. 4. Обща графика на резултатите получени от измерванията

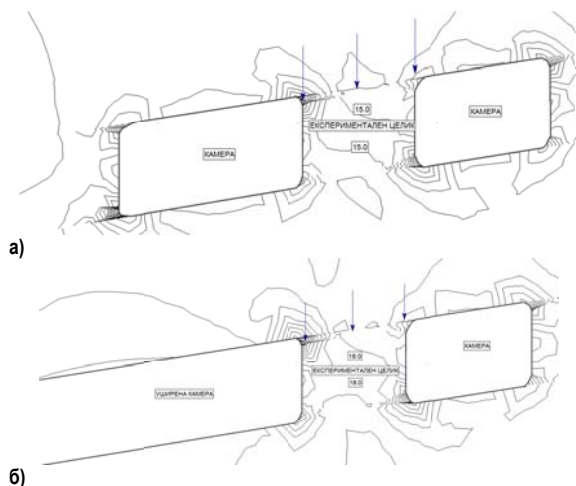
Параметрично изследване на НДС на целика и сравняване с експерименталните резултати

По резултатите от извършените измервания и отразяването на добивните процеси е отчетена началната и крайната деформация в експерименталният целик и конвергенцията в централната част на камерата. Прирастите са отчетени експериментално и чрез моделиране.

За да се определи прираста на напрежения настъпили в целика е необходимо да бъде определено естественото поле на напрежения. Естественото напрегнато състояние на масива е изследвано на две нива посредством аналитични [2] и експериментални [6] методи. Резултатите от тези измервания доказват сходство.

Следващият етап от изследването е осъществено с моделиране. С помощта на него се цели определянето на началното напрегнато състояние в експерименталният целик (фигура 5 а), след което се определя и прираста, които се сравнява с експериментално получените данни (фигура 5 б).

Експерименталните резултати показват, че прираста на напрегнато състояние в поддържащият целик при първия етап от разработването е 1,2 МПа, с развитието на минните работи, при втория етап прираста нараства до 2,8 МПа, а в последният трети етап от експлоатацията в добивният участък (фигура 3 d) окончателният прираст е 4,8 МПа. Получените резултати от параметричният анализ (фигура 5) установяват прираст на напрежения в целика след уширяване на камерата от 3,0 МПа.



Фиг. 5. Резултати от численото моделиране за определяне прираста на напрежения в целика

От получените резултати за нарастващото натоварване посредством числените и експерименталните методи, за представителни се приемат експерименталните, тъй като численото моделиране съдържа неизбежна идеализация.

Заклучение

Проведените измервания осигуряват количествена оценка на съпътстващите добива геомеханични процеси. За целите на изследването е създадена и предложена методика за експериментално изследване на прираста на натоварване в поддържащият целик с отчитане влиянието на технологичните операции в конкретното находище. Анализът на резултатите от измерванията доказва, че съществуващата практика на престъргване на изолираните поддържащи целици (намаляване на носещата им способност) генерира риск от загуба на устойчивост поради липса на данни за основните фактори определящи устойчивостта на системата Добивна Камера/Поддържащ целик (ДК/ПЦ). Получените резултати от реализираното съчетание между числени и експериментални методи са основа за получаването на надеждни данни при захранване на всеки проект при разработването на полезни изкопаеми.

Литература

1. Дачев Г., Иванов В., Проблеми при оразмеряване на единични опорни целици по примера на рудник „Ерма река“, находище „Гюдюрска“ („Южна Петровица“), Годишник на МГУ, том 57, св. II, 2014, стр. 12-14.
2. Hoek E.T. Rock Engineering AA Balkema. Rotterdam, 2001.
3. В. Н. G. Brady, E. T. Brown- Rock mechanics and underground mining, third edition-Canada 2004.
4. Rocscience, Phase2, ver. 8.0 Fine element analysis for excavation. Rocscience, Toronto, Canada 2010.
5. Борщ-Компаниец В. И. Особенности на проявите на минния натиск при камерно-стълбова система на разработване. Сп. Рудодобив 1978.
6. Кораблев А., А. Современные методы и приборы для изучения напряженного состояния массива горных пород. Министерство на угольной промышленности СССР, Москва 1969.

Статията е рецензирана от проф. Петър Даскалов и препоръчана за публикуване от кат. „Подземно разработване на полезни изкопаеми“.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КАНАТНЫХ АНКЕРОВ ДЛЯ ПОДДЕРЖАНИЯ ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ ВЫРАБОТОК В УСЛОВИЯХ СЛАБЫХ БОКОВЫХ ПОРОД

Ю.М. Халимендик¹, А.В. Бруй¹, А.С. Барышников¹

¹ Государственное ВУЗ «НГУ», Днепрпетровск, Украина, as_ntmu@mail.ru

АННОТАЦИЯ. Одним из резервов снижения затрат на возобновление очистного фронта и повышения производительности угледобывающего предприятия является повторное использование выработок. Такая технология позволяет реализовать прямоточную схему проветривания, что дает возможность интенсификации нагрузки на очистной забой по газовому и тепловому факторам, и исключает затраты на проведение подготовительных выработок. Для эффективного поддержания штрека после прохода первого очистного забоя необходимо предотвратить потери сечения выработки на всех этапах её эксплуатации. На шахтах Украины усиление крепи впереди лавы выполняется стойками усиления, а механизированная крепь сопряжения обеспечивает безопасность работ на сопряжении «лава-штрек». Однако для обеспечения высоких скоростей продвижения очистного забоя (более 150 м/мес) такие меры являются малоэффективными из-за высокой трудоемкости работ, загромождения полезного сечения выработки. Мировой опыт показывает, что применение канатных анкеров для поддержания штрека на всех этапах его эксплуатации является эффективным решением, позволяющим исключить стойки усиления и механизированные крепи-сопряжения. Нормативная база, регламентирующая параметры установки канатных анкеров для шахт Украины, отсутствует. Поэтому применение канатных анкеров в условиях слабых боковых пород шахт Западного Донбасса требовало предварительного опробования. В статье приведены результаты эксперимента по усилению крепи штрека в зоне опорного давления впереди лавы и на сопряжении при помощи канатных анкеров в условиях шахты «Степная». Проведены натурные наблюдения за смещениями элементов системы «крепь-массив» в трех выработках с различными схемами усиления крепи. Показано преимущество канатных анкеров перед традиционными схемами усиления крепи, такими как стойки и механизированные крепи-сопряжения. Отказ от использования стоек усиления впереди лавы и механизированной крепи на сопряжении позволил снизить трудоемкость работ, уменьшить затраты времени на концевые операции, увеличить свободное пространство в штреке и на сопряжении с лавой, что обеспечило эффективную эксплуатацию стругового комплекса DBT с продвижением очистного забоя со скоростью 200-220 м/мес, и позволило уменьшить накопление деформаций штрека.

Ключевые слова: канатный анкер, усиление крепи, конвергенция выработки, натурные наблюдения, слабые породы.

ЭФЕКТИВНОСТ ПРИ ИЗПОЛЗВАНЕТО НА ВЪЖЕНИ АНКЕРИ ЗА ПОДДЪРЖАНЕ НА ПОДГОТВИТЕЛНИТЕ ИЗРАБОТКИ ПРИ СЛАБИ СКАЛНИ СТЕНИ

Ю. М. Халимендик, А. В. Бруй, А. С. Барышников

Държавен ВУЗ „НГУ“ Днепрпетровск, Украйна, as_ntmu@mail.ru

РЕЗЮМЕ. Един от начините за понижаване на разходите при възобновяване на добивния фронт и повишаване производителността на въгледобивното предприятие е повторното използване на изработките. Тази технология прави възможно реализирането на директна схема на вентилация, което помага за интенсификацията на натоварването при добивния забой по газов и топлинен показатели и изключва загубите при извършването на подготовителните изработки. За ефективно поддържане на минната галерия след показването на първите добивни забои е необходимо предотвратяване на загубите на сечение на изработките при всички етапи на тяхната експлоатация. В рудниците на Украйна усиляването на крепежа преди забоя се извършва с подсилващи подпори, а механизирания крепеж осигурява безопасна работа на минната изработка. Въпреки това, за осигуряването на висока скорост на придвижване на добивния забой (повече от 150 м/мес) тези мерки са малко ефективни заради високата трудоемкост на работата, затлачването на полезното сечение на изработката. Световният опит показва, че използването на въжени анкери за поддържане на подготовителните изработки при всички етапи на експлоатация е ефективно решение, позволяващо изключването на подсилващите подпори и механичния крепеж. Нормативна база, на която би могло да се опре използването на въжени анкери в Украйна, не съществува. Ето защо, за да бъдат използвани въжени анкери при слабите странични стени в галериите на Западен Донбас, е било необходимо предварително опробване. В статията са посочени резултатите от проведения експеримент за укрепване на забоя в галерията в зоната на страничен натиск преди забоя и в условията на въжени анкери в специфичните условия на галерия „Степная“. Проведени са непосредствени наблюдения при деформация на елементите „крепеж-массив“ в три изработки с различни схеми за усиляване на крепежа. Показано е преимущество на въжените анкери пред традиционните схеми за усиляване на крепежа, такива като- стойки и механизирания крепеж. Отказът от използване на усиления стойки преди забоя и механизирания крепежни сглобки, понижава трудоемкостта на работата, загубата на време при заключителните работи, увеличава се свободното пространство в галерията и на свързката със забоя, което осигурява ефективна експлоатация на комбайновия комплекс DBT с придвижване на добивния забой до скорост 200 - 220 м/мес и намаляване на натрупването на деформации в галерията.

Ключови думи: въжен анкер, усиляване на крепежа, конвергентност на изработките, непосредствени наблюдения, слаби скални стени

Введение

Мировой опыт показывает, что интенсификация добычи угля более всего обеспечивает повышение эффективности угледобывающего предприятия. Это направление является необходимым условием развития угольной

промышленности Украины. Для увеличения темпов продвижения очистных забоев требуется использование схем прямоточного проветривания, что подразумевает сохранение выемочных штреков как до, так и после прохода лавы, а также эксплуатацию высокопроизводительных комплексов.

Увеличение сопротивления основной и вспомогательной крепи приводит к уменьшению конвергенции (Черняк и др., 1976). Наличие в кровле прочных пород и применение усиливающей крепи способствует сохранению штрека после прохода лавы. Согласно (СОУ... 2007), в слабых боковых породах ($\sigma_{сж} < 25-30$ МПа), что характерно для шахт Западного Донбасса, поддержание выработок за очистным забоем не рекомендуется. Тем не менее, для указанных условий было выполнено большое количество исследований и разработана инструкция (Инструкция по поддержанию... 1994) по поддержанию выработок в зоне влияния лавы при скорости подвигания до 100 м/мес. Согласно (СОУ... 2007), усиление выработки впереди очистного забоя рекомендуется проводить стойками усиления, либо установкой промежуточных рам крепи. Считается, что использование специальной крепи сопряжения полностью механизмирует процесс крепления сопряжения, способствует повышению безопасности и производительности работ (Широков и др., 1987.). При высоких скоростях подвигания очистного забоя (более 150 м/мес) такие меры являются малозффективными из-за высокой трудоемкости работ, загромождения полезного сечения выработки.

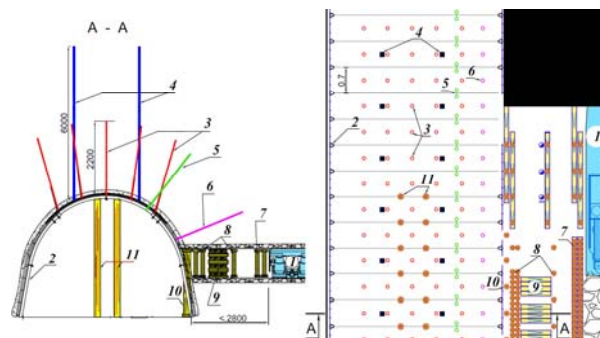
Перспективным решением указанных проблем является исключение применения стоек усиления впереди лавы и механизированных крепей сопряжения посредством установки канатных анкеров. Канатные анкеры широко используются при сохранении штреков для повторного использования на зарубежных шахтах (Prusek et al., 2011; Tadolini et al., 2010; Разумов и др., 2012). Использование канатных анкеров в условиях шахт Западного Донбасса с прочностью боковых пород до 25-30 МПа требовало предварительного опробования и геомеханического обоснования (Халимендик 2007).

Статья посвящена опытно-промышленной эксплуатации способа усиления 165-го сборного штрека ПСП «Шахта «Степная» впереди очистного забоя 165-й лавы, который предусматривал замену штрековых механизированных крепей сопряжения и стоек усиления на канатные сталеполимерные анкера АК01.

Условия проведения исследований

165-й сборный штрек пройден с Восточного магистрального откаточного штрека гор. 300 м по падению угольного пласта С₆ на гор. 490 м, средний уклон 4°. Угольный пласт С₆ - простого строения, трещиноватый, сцепление с породами отсутствует, вынимаемая мощность – 1,04 м. Боковые породы представлены переслаивающимися алевритами и аргиллитами с прочностью на одноосное сжатие до 25 МПа и со слабым сцеплением. Выработка была закреплена рамно-анкерной крепью КШПУ-17,7, шаг установки – 0,7 м. Кровля выработки усилена сталеполимерными анкерами с глубиной анкерования 2,2 м (5 шт. в ряду) под металлический подхват. На расстоянии более 60-70 м впереди лавы производилась подрывка почвы, поднятие которой произошло еще на стадии проведения штрека. Поддержание 165-го сборного штрека в зоне опорного давления впереди лавы и на сопряжении производилось

за счет двух рядов канатных анкеров АК01 длиной 6,0 м с несущей способностью 210 кН (см. рис. 1). После прохода очистного забоя под раму устанавливались две деревянные ремонтинны.



1 – секция механизированной крепи; 2 – крепь КШПУ; 3 – штанговый анкер; 4 – канатные анкера; 5 – анкер для поддержания вернего элемента крепи; 6 – анкер для усиления бровки лавы; 7 – обрезной ряд; 8 – органические ряды; 9 – костер; 10 – боковая стойка между кровлей пласта и почвой выработки; 11 – стойки усиления.

Рис. 1. Схема крепления и усиления 165-го сборного штрека

Результаты эксперимента

Для установления смещений контура 165-го сборного штрека на экспериментальном участке с плотностью установки канатных анкеров 1,4 шт/м.п. были оборудованы 6 наблюдательных станций.

На момент первого наблюдения наблюдательные станции находились на расстоянии 247 м от движущегося очистного забоя (средняя скорость подвигания около 7 м/сут). Всего выполнено 18 серий наблюдений со средней периодичностью в 3 дня.

Реакция системы «крепь-массив» на опорное давление впереди лавы началась на расстоянии 60 м (рис. 2).

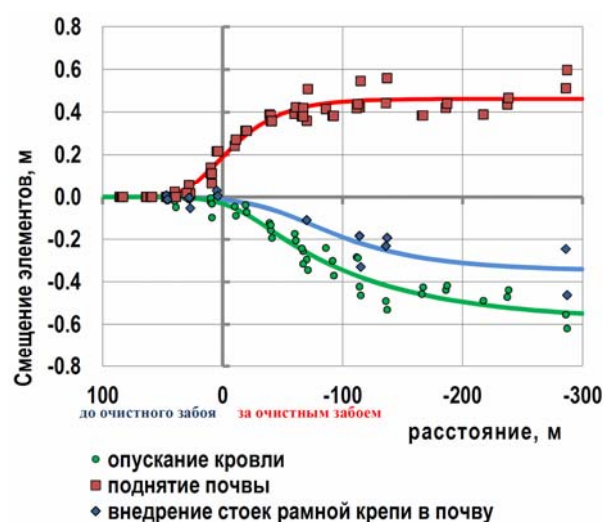
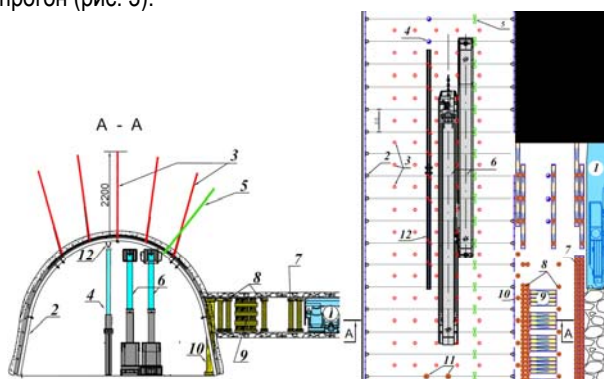


Рис. 2. Смещение элементов системы «крепь-массив» 165-го штрека

Из графиков видно, что суммарная вертикальная конвергенция штрека до подхода лавы и на сопряжении не превышает 0,2 м.

Ранее проводились исследования процесса конвергенции подготовительных выработок при отработке смежных 157 и 161 лав шахты «Степная». Максимальная скорость подвигания очистных забоев составляла до 4 м/сут. В 157 лаве выемка угля производилась комбайном MB-410E, а в 161-й – струговой установкой DBT. Выработки были закреплены рамно-анкерной крепью. Поддержание 159 и 163 сборного штреков в зоне опорного давления производилось установкой инвентарных гидравлических стоек, сопряжение штреков с лавой производилось при помощи двухрядной крепи-сопряжения УКС и рядом стоек, устанавливаемых под металлический прогон (рис. 3).



1 – секция механизированной крепи; 2 – крепь КШПУ; 3 – штанговый анкер; 4 – гидравлические стойки; 5 – анкер для поддержания вернего элемента крепи; 6 – двухрядная крепь сопряжения; 7 – обрезной ряд; 8 – органические ряды; 9 – костер; 10 – боковая стойка между кровлей пласта и почвой выработки; 11 – стойки усиления; 12 – балка усиления из СВП.

Рис. 3. Схема крепления и усиления 159-го сборного штрека

Проявление опорного давления начиналось в 125 м впереди лав. Несмотря на выполняемые меры по поддержанию, зафиксированы значительные потери сечения, которые еще до подхода очистного забоя составили 0,4-0,7 м, а на сопряжении – до 1 м (рис. 4). После прохода лавы вертикальная конвергенция составляла 1,5-1,8 м, т. е. потери сечения составили около 60%.

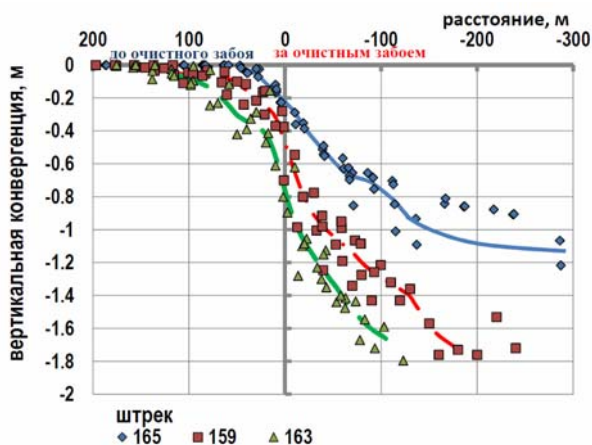


Рис. 4. Сравнительный график вертикальной конвергенции в штреках

Преимущество использования канатных анкеров заключалось в исключении стоек усиления и крепей сопряжения, что привело к сокращению затрат времени на

выполнение концевых операций, увеличению свободного пространства в выработке и позволило обеспечить эффективную эксплуатацию стругового комплекса и оборудования на сопряжении «лава-штрек». В таких условиях удалось достигнуть увеличения скорости подвигания очистного забоя с 90-120 до 200-220 м/мес. Помимо увеличения производительности лавы, это улучшило состояние выработки впереди очистного забоя и на сопряжении, что привело к уменьшению общих деформаций за очистным забоем.

Выводы

Впервые в условиях слабых боковых пород Западного Донбасса произведено усиление выемочного штрека впереди очистного забоя канатными анкерами. Отказ от использования стоек усиления впереди лавы и механизированной крепи на сопряжении позволил снизить трудоемкость работ, уменьшить затраты времени на концевые операции, увеличить свободное пространство в штреке и на сопряжении с лавой. Это обеспечило эффективную эксплуатацию стругового комплекса DBT с подвиганием очистного забоя со скоростью 200-220 м/мес, что также позволило уменьшить накопление деформаций штрека.

Список литературы

- Prusek, S., Lubosik, Z., Dvorsky, P., Horak, P. 2011. Gateroad support in the Czech and Polish coal mining industry – present state and future developments. Proceedings of the 30th International Conference on Ground Control in Mining, Morgantown, WV. http://icgcm.conferenceacademy.com/papers/detail.aspx?s_ubdomain=ICGCM&iid=920
- Tadolini, S., McDonnell, J. 2010. Cable bolts – an effective primary support system. Proceedings of the 29th International Conference on Ground Control in Mining, Morgantown, WV. http://icgcm.conferenceacademy.com/papers/detail.aspx?s_ubdomain=icgcm&iid=314
- Инструкция по поддержанию горных выработок Западного Донбасса. – СПб – Павлоград, 1994. – 95 с.
- Разумов Е. А., Гречишкин П. В., Самок А. В., Позолотин А. С. Опыт применения канатных анкеров для сохранения и повторного использования штреков угольных шахт // Уголь. – 2012. – № 6.
- СОУ 10.1.00185790.011:2007. Підготовчі виробки на пологих пластах. Вибір кріплення, способів і засобів охорони. Мінвуглепром України. – К., 2007. – 113 с.
- Халимендик Ю. М. Обеспечение повторного использования участковых выработок // Уголь Украины. – 2011. – № 4.
- Черняк И. Л., Петренко С. А. О повторном использовании подготовительных выработок. // Уголь Украины. – 1976. – №3.
- Широков А. П., Лидер В. А., Петров А. И. Крепление сопряжений лав. М. Недра – 1987 г. – 192 с.

Статията е препоръчана за публикуване от Редакционен съвет.

ПРИЛОЖЕНИЕ НА ЧИСЛОВOTO МОДЕЛИРАНЕ ПРИ ИЗЗЕМВАНЕ НА ЗАПАСИТЕ ОТ ГРАНИЧНИЯ ЦЕЛИК В БЛОК 150 НА РУДНИК ЧЕЛОПЕЧ

Теменуга Георгиева¹, Иван Аврамов²

¹ Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София; t.georgieva@mgu.bg

² „Дънди Прешъс Металс Челопеч“ ЕАД, с. Челопеч, Софийска област; ivan.avramov@dundeprecious.com

РЕЗЮМЕ. Сред използваните в минната практика числени методи като мощен инструмент за изследване на състоянието на минния масив се явява методът на граничните елементи. За анализ на състоянието на граничния целик в блок 150 на рудник „Челопеч“ преди и по време на изземването му е приложен съвременен подход - числово моделиране. С помощта на специализирания минен софтуер Map3D е разработен 3D модел на целика и околния масив. Моделирани са всички етапи от неговото изземване, които са обособени в 26 минни стъпки. Този подход позволява да се предскаже с добра точност и надеждност, как ще реагира масивът на целика при извършване на минно-добивни работи в него. Извършеният анализ на резултатите дава възможно да се идентифицират местата с повишени напрежения, в които се създават условия за потенциална неустойчивост, както и да се оцени необходимостта от допълнително заздравяване на масива. Направена е оценка на степента на безопасност чрез сравняване на алтернативни технологични схеми, свързани с последователността на изземване на запасите и управлението на очакваните геомеханични проблеми при протичащите в масива процеси. Резултатите са използвани като основа за обсъждане на някои предварителни идеи и концепции, които биха могли да послужат за повишаване на безопасността и ефективността на всеки един от етапите на изземване на целика.

Ключови думи: числово моделиране, граничен целик, състояние на масива

APPLICATION OF NUMERICAL MODELING FOR CROWN PILLAR EXTRACTION IN BLOCK 150 OF CHELOPECH MINE

Temenuga Georgieva¹, Ivan Avramov²

¹ University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, t.georgieva@mgu.bg

² Dundee Precious Metals Chelopech, village of Chelopech, 2087, ivan.avramov@dundeprecious.com

ABSTRACT. The boundary element method is among the numerical methods used in mining practice and is a powerful tool for investigation of rock mass behaviour. A contemporary approach – numerical modeling is applied for analysis of the condition of the crown pillar in Block 150 in the Chelopech mine before and during the mining. Using the specialized mining software Map3D was developed three-dimensional model of the crown pillar and surrounding rock mass. The created model includes all mining stages, which are divided into 26 mining steps. This approach allows to predict with good accuracy and reliability, the response of the crown pillar during the mining works. The analysis of the results allows to identify the overstressed areas with potential instability, as well as to evaluate the need for additional ground support. An assessment of the safety rate has been made by comparing alternative technological methods considering the mining sequence and management of the expected geomechanical problems during the extraction of the rock mass. The results are used as a base to discuss some preliminary ideas and concepts that could be used to improve safety and effectiveness of each stage of crown pillar extraction.

Key words: numerical modeling, crown pillar, rock mass behaviour

Въведение

Моделирането на минен масив се различава значително от това във всеки друг тип среда, тъй като то трябва да отразява изменчивостта на природната средата, в която се извършват минните дейности. Твърде често данните, с които се разполага, са ограничени, непълни или липсват, което налага анализът и проектирането да се извършват със сравнително малко специфична информация за конкретния обект на изследване (моделиране). Природните фактори се изменят в широки граници и имат случаен характер, който следва задължително да се оцени при въвеждането им като входни параметри (Михайлов и Трапов 2001). От друга страна трябва да се има предвид, че якостните и деформационни свойства могат да се различават значително от действителните, тъй като те се определят чрез изследване на определен брой пробни тела,

чиито свойства се използват за целия масив. Всички тези обстоятелства имат пряко влияние върху процеса на моделиране и върху крайните резултати от решението на създадения модел. Това предполага при оценка на вероятността да настъпи разрушаване на масива, да се приложи математически вероятностен подход, чрез който да се отчете вероятностният характер на входните данни в модела, както и вероятността да настъпи дадено събитие, например загуба или запазване на устойчивостта. Имитационното моделиране и в частност методът Монте-Карло е един съвременен подход, който във всеки един момент може реално да оцени избрания риск при вземане на конкретни технически решения (Михайлов и Трапов, 2001). Подобно изследване в значителна степен би увеличило степента на достоверност на крайните изводи и очаквания, основаващи се на резултатите от числовото моделиране. Съгласно Wiles (2005) прецизността на всички прогнози

направени с помощта на числовото моделиране е строго ограничена от естествената изменчивост на геоложката среда.

Тези фактори имат най-голямо отражение върху надеждността на получените прогнози за поведението на масива и изменението на неговите свойства. Ето защо целта на приложението на числовото моделиране е да се добие представа за цялостното състояние (глобално и локално) на изследвания масив, а не да се навлиза в детайли по отношение на геометрията и на стойностите на изследваните характеристики в него. Разглеждането на всеки детайл от модела би довело до загуба на общата картина относно измененията на състоянието на изследвания минерален масив (камера, целик, минна изработка, етаж, подетаж, и др.).

За повишаване на надеждността и постигане на висока достоверността на резултатите от числовото моделиране, както и за получаването на по-надеждна прогноза относно възможните места и механизми на разрушаване на изследвания масив, е необходимо да се извършва непрекъснато калибриране на модела, предхождано от обратен анализ. Съгласно Grimmer (Grimmer et al, 2003) надеждността на самия обратен анализ е относителна и зависи от модела, от неговите параметри и ограничения. Удачен подход за извършването на този анализ е чрез използването на статистически методи за сравняване на разликите от много на брой отделни прогнози с тяхното общо поведение.

Тези задачи включва несъмнено и осъществяването на подходящ мониторинг, който да се осъществява чрез система за наблюдение, осигуряваща възможност за инструментални наблюдения и контрол на състоянието на масива в предварително определени характерни точки (Михайлов, 2007). Уредите трябва да уловят тренда на наблюдаваните характеристики, след което да определят нивата на предупреждение, като магнитуди на напрежения в скалите, амплитуди на движение, скорост на преместване и др. След започване на минните работи и отчитане на реалните данни от датчиците, геомеханичният модел трябва да се калибрира според инструменталните данни за преместванията в масива.

Настоящата публикация разглежда разработен геомеханичен модел на граничния целик в блок 150 на рудник Челопеч, в който запасите от целика се предвижда да бъдат иззети чрез прилагането на система с открито добивно пространство - камерна система с подетажно отбиване и последващо запълване на камерите. Изборът на тази система на разработване като най-ефективен и безопасен начин за условията на граничния целик е разгледан по-подробно от Георгиева (2015).

Цел и задачи

Целта на настоящата публикация е да опише създадените геомеханични модели изготвени преди изземване на добивните камери в граничния целик, на базата на който да се извърши прогноза, която да даде предварителна представа за поведението на околния масив, и да отговори на следните основни въпроси: (1) каква е неговата устойчивост във всеки един от етапите му на разработване; (2)

как влияят на устойчивостта му отгорележащите обрушени скали и какво е поведението му под техния товар, (3) какво е въздействието на прокараните нарезни изработки на ниво 345 върху цялостното състояние на целика; (4) какви мерки и методи да се приложат с цел постигане на по-надеждна прогноза на очакваното поведение на масива; (5) какви мерки и мероприятия да бъдат предприети за провеждането на дългосрочен и надежден мониторинг на масива.

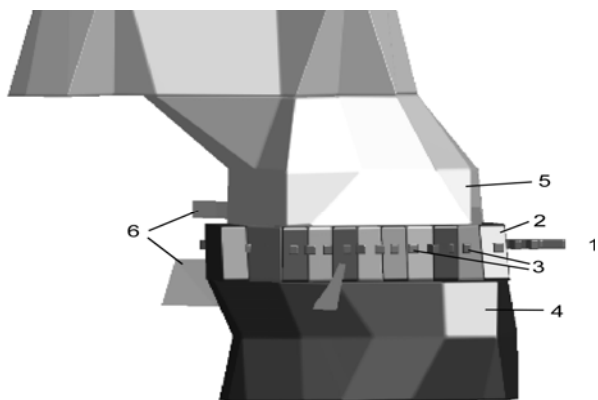
Задачите свързани с изследването на поставените въпроси се свеждат до изграждане на 3D геомеханичен модел като в случая е използван софтуера Map3D. Геометрията на модела, както и входните данни, които участват в него за различните видове среди, трябва максимално точно да пресъздава действителното състояние на моделираната част от масива. Друга задача се свежда до определяне на най-важните параметри на масива, които оказват съществено влияние върху неговото поведение и до проследяване на тренда и големината на тяхното изменение. Тези данни следва да бъдат сравнени с инструментални измервания на същите показатели, ако са налични такива. Сред основните задачи е да бъдат установени местата на локална неустойчивост, в случай че има подобни индикации, както и да се предложат мерки за предотвратяване на нежелани събития свързани основно със загуба на устойчивостта.

Геометрия на модела

Некоректно представената геометрия на моделирания обект може да доведе до неточности в крайната прогноза за действащите в него напрежения (Wiles, 2005). При изграждането на конструкцията на геометричния модел е използвано CAD приложението към софтуера Map3D.

На ниво 330 целикът има приблизителни размери 150 m дължина и ширина около 30 m, а на хор. 360 неговите размери са съответно дължина 170 m и ширина около 55 m. За да бъде отчетено въздействието на околния масив върху процесите, протичащи в целика, в модела е симулиран контактуващия с него масив. Непосредствено под целика между хор. 330 и хор. 260 са моделирани като едно тяло иззети и запълнени камери. Приблизителните размери на тези камери са дължина 30 m, ширина 20 m и височина 60 m. С цел да се отчете действителният товар, който трябва да понесе целикът и неговите конструктивни елементи, в модела е включен целият комплекс на обрушените скали над него, достигащи до повърхността. Така обрушувките, които залягат непосредствено над този хоризонтален целик са с височина над 500 m. От голяма важност за адекватността на модела е той да отразява основните разривни нарушения в изследвания масив, по които е възможно да настъпят приплъзване, преместване и разтоварване на масива. В някои случаи може да има геоложки особености, които не могат да бъдат адекватно пресъздадени при моделирането. Изключването на такива особености може да направи резултатите от модела недействителни (Wiles, 2005). Необходимо е преди моделирането да се познават добре разривните структури и пукнатинните групи в масива, поради което предварително е изследвана структурната нарушеност на граничния целик. Така в разглеждания модел чрез равнини, отразяващи

данните от измерванията (структурното картиране) са включени три разривни структури, по които са установени движения - две на хор. 330 (Block 3 = 180/65° и Block 13 = 145/80°) и една на хор. 360 (Block 23 = 100/85°). Зададен е и контактът в горницето на рудното тяло. Описаният геометричен модел на граничния целик в блок 150 е показан в 3D изглед на фигура 1.



Фиг. 1. 3D модел на граничния целик в блок 150 на рудник Чelopeч: 1) граничен целик; 2) проектни добивни камери в целика; 3) изработки на ниво 345; 4) иззети и запълнени камери под целика; 5) обрушени скали; 6) структурни нарушения.

Така построената геометрия на модела на граничния целик пресъздава с достатъчно добра точност и пълната действителните форма и размери на този хоризонтален целик. На всеки един от изграждащите го елементи са присвоени и характерните му свойства, които се изискват от софтуера. Това се отнася както за характеристиките на изграждащите го скали и запълнения, така и за структурните нарушения, които го пресичат.

Изследвани параметри

Проблемът за контрола на геомеханичното състояние на масива се решава с изследване на динамиката на изменение на напреженията и деформациите в подготвителните и добивните изработки (Велков и Михайлов, 2010).

За изследване на напрегнато-деформираното състояние (НДС) на скалния масив в близост до подземните минни изработки първо е необходимо да се разполага с надеждна информация за началното напрегнато състояние на масива. Съществено влияние върху резултати от модела могат да имат измененията в естественото поле на напрежения в масива и механичните свойства на скали. Тяхното влияние може да бъде оценено по-точно ако техните стойности бъдат установени още преди масивът да е повлиян от миннодобивните дейности, т.е. да се оцени естественото поле на напреженията в масива.

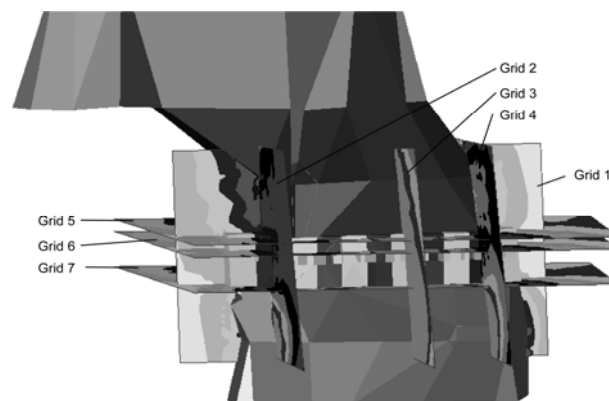
Използвайки възможностите за генериране на данни на софтуера Mar3D, от модела е направена извадка на стойностите на следните показатели поотделно за източната и западната част на целика:

- ❖ максимално и минимално главно напрежение (σ_1 , σ_3);
- ❖ тангенциални (срязващи) напрежения (τ);
- ❖ общи премествания (d_{total});
- ❖ коефициент на якост (Strength Factor-C).

За установяване на влиянието на минните работи върху състоянието на граничния целик е изследвано изменението на гореописаните показатели във всяка минна стъпка. В следствие на това са установени местата с повишена концентрация на напрежения и тези, в които съществува опасност от настъпване на нежелани събития (загуба на локална устойчивост).

С цел изследване на посочените параметри във всички участъци на целика, през него са построени 7 резултатни равнини показани на фигура 2. Те пресичат целика както надлъжно по цялата му дължина (Grid 1), така и напречно във вертикално направление с равнини минаващи в близост до двата фланга и в средата на целика (Grid 2÷4), а също и с хоризонтални напречни равнини (Grid 5÷7) на ниво 360, 345 и 330.

При решаването на модела добивните работи ще се отразят пряко върху разпределението на напреженията. При еластичния модел, какъвто е използван в настоящата публикация, съществени фактори, оказващи влияние върху разпределението на напреженията са геометрията на модела, големината на напреженията преди извършване на добивните работи и физико-механичните свойства на скалите.



Фиг. 2. 3D модел на граничния целик в блок 150 на рудник Чelopeч с показани местата на резултатните разрезни равнини: 1) надлъжна резултатна разрезна равнина (Grid 1); 2) напречни вертикални резултатни разрезни равнини (Grid 2÷4); 3) напречни хоризонтални резултатни разрезни равнини (Grid 5÷7).

Ред на изземване на запасите

За да бъде оценено влиянието на минните работи върху състоянието на масива е разгледан въпросът за последователността на извършване на добивните дейности. За определяне на оптималния ред на изземване на целика от гледна точка на геомеханичните фактори и при отчитане на определената система на разработване и технология на изземване, са разгледани следните 3 варианта (Георгиева, 2015):

- ❖ вариант 1 – последователно изземване на камерите от североизточния към югозападния фланг;
- ❖ вариант 2 – шахматно изземване и запълване на първични и вторични камери;
- ❖ вариант 3 – едновременно изземване и запълване на камерите от центъра към двата фланга;

Разработени са геомеханични модели, чрез които да се направи предварителен анализ за НДС на масива с цел минните работи да се извършват при най-благоприятните условия от гледна точка на устойчивостта на масива.

При вариант 1 е отчетено, че всяка камера ще се изземва в усложнени условия, тоест стените им ще са подложени на натоварване от максималното главно (хоризонтално) напрежение.

Вариант 2 показва, че вторичните камери, които в даден момент ще служат и като целици, ще бъдат подложени на концентрация на напрежения и последващото им изземване ще е усложнено.

При вариант 3 в най-усложнени условия ще се разработват първите няколко камери, когато и коефициентът SF-C ще има най-ниски стойности. След това с напредване на минните работи, съгласно прогнозата на модела, се очаква повишаване на този коефициент и намаляване на концентрацията на действащите в целика напрежения.

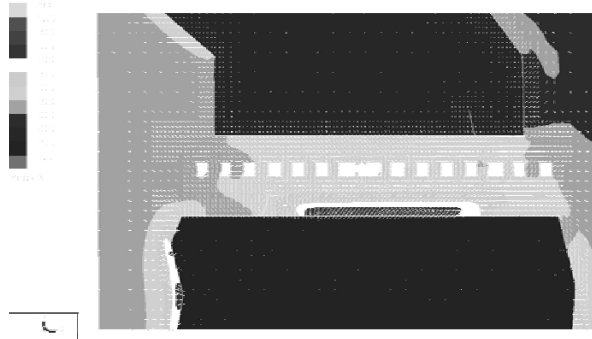
След направения анализ на резултатите е избран вариант 3, при който изземването и последващото запълване на камерите ще се извършва от центъра на целика към двата му фланга. Предвижда се последователно изземване на проектните камерите в посочения ред.

Както се вижда и от Фиг. 3, установена е значителна концентрация на σ_1 още преди началото на добивните работи в средата на целика му между хор. 330 и хор. 345. Друг участък от целика, концентратор на напрежения се явяват целиците между нарезните изработки на хор. 345. Тези обстоятелства трябва да бъдат отчетени още преди „отварянето“ на първата добивна камера.

Описание на минните стъпки и моделиране на променливата геометрия

Проектните камери в граничния целик са моделирани като обемни тела, симулиращи масива, който ще се из земе между хор. 330 и хор. 360. Последователността на изземване на запасите (камерите) е отразена в изградения модел чрез създаването на 26 броя минни стъпки. Те напълно отразяват развитието на минните работи, започвайки от ненарушен масив и достигайки до изземването и запълването на последната проектна добивна камера в целика. В междинните етапи са моделирани 11 добивни камери, които се изземват последователно. В минните стъпки (МС) на модела е спазена следната последователност: МС 1: Симулирана е обрушовката над граничния целик; МС 2: Добавени са прокараните нарезни изработки на хор. 345; МС 3: Симулирани са и иззетите камери под целика между хор. 330 и хор. 260 като празно пространство; МС 4: Иззетите камери между хор. 330 и хор. 260 са симулирани като запълнено с пастово запълнение пространство; МС 5: Иззета е първата камера от целика - № 15А, която е представена като празно пространство; МС 6: Камера № 15А е запълнена с пастово запълнение; МС 7÷26: Симулирани са етапите на изземване и запълване на всяка една от проектните добивни камери по избрания вече ред, а именно камери №№ 15А, 13А, 17А, 11А, 19А, 9А, 7А, 21А, 23А, 3А и 1А. През последните две МС – 25 и 26 се изземва и запълва с пастово запълнение единадесетата (пос-

ледна) проектна добивна камера № 1А от граничния целик, намираща се непосредствено до границата на рудното тяло със зоната на орудяването. Така оформената геометрия на модела създава особено добри възможности за коректно проследяване на процесите, извършващи се в масива и за направи на детайлни анализи на получаваните от решението резултати.



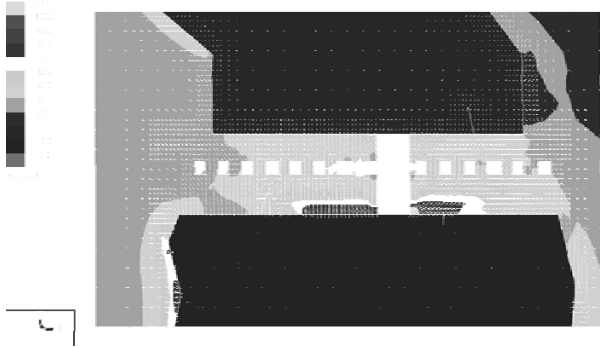
Фиг. 3. Модел на граничния целик с контури, показващи големината на σ_1 по надлъжна равнина Grid 1 преди започване на добивните работи в него (МС 4).

Резултати от моделирането

Анализът на стойностите на напреженията показва как те са се изменили под влиянието на добивните работи в сравнение с тяхната големина преди започването на добива (Wiles, 2005). Разрушаване на масива настъпва, когато действащите в него напрежения превишават якостта му. Затова е необходимо да бъдат определени коректно както големината на напреженията в масива преди изземването му, така и неговата якост. Установена е значителна изменчивост в естественото напрегнато състояние на масива, формиращ граничния целик в блок 150 на рудник Челопеч. С цел локализиране на местата на повишена концентрация на напрежения в него и на такива, превишаващи носещата способност на масива, е извършен детайлен анализ на резултатите получени при решението на модела. Те са систематизирани и организирани в база от данни, съдържаща информация за стойностите на гореописаните пет показателя, както и техните изменения във всяка минна стъпка поотделно. В настоящата публикация ще бъдат разгледани само най-характерните участъци от масива на целика, в които се счита че могат да се очакват изменения в поведението му, в т.ч. значителни промени на магнитуда на главните действащи напрежения в етапа на симулиране на минните стъпки, увеличаване на големината и скоростта на преместванията, намаляване на коефициент на якост с увеличаване на броя на иззетите камери от граничния целик и други отличителни признаци.

Анализът на резултатите, получени при решението на модела по надлъжна разрезна равнина (Grid 1), пресичаща целика по цялата му височина, сочат за зони на повишаване на стойностите на максималното главно напрежение σ_1 при започване на добивните работи в него (Фиг. 4). Това състояние е характерно още при изземването на камера 15А (първата добивна камера) в МС 5, където най-високи стойности за σ_1 са установени по стените на камерата и в зоната около тях между хор. 330 и хор. 345. Интерес пред-

ставяват и целиците на хор. 345, в които стойностите на σ_1 се повишават и достигат величини между 60 и 66 МПа.



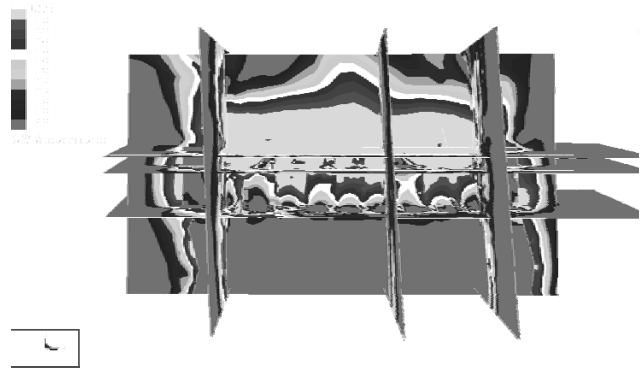
Фиг. 4. Модел на граничния целик с контури, показващи големината на σ_1 по надлъжна равнина Grid 1 след изземване на камера 15A (MC 5).

При останалите изследвани показатели също се наблюдават значителни промени. Така например в същата MC при анализ на срязващите напрежения от двете страни на камерата по цялата ѝ височина се формират зони с повишени стойности на τ . Тази тенденция е валидна и за вертикалните напрежения, действащи в целика около камерата. От друга страна обратнопропорционално на големината на действащите напрежения се изменят стойностите на коефициента на якост. Съгласно решението на модела между хор. 330 и хор. 345, той намалява с около 20 % в околния масив след изземването на първата добивна камера в сравнение с неговите стойности в началните MC.

В следващите етапи (MC) при изземването на камери 13A и 17A, тази тенденция се запазва. След това, с напредване на добивните работи в целика, тенденцията се променя и моделът прогнозира постепенно разтоварване на масива от главните и срязващите напрежения, както и повишаване на коефициента на якост. Съгласно решението на модела това се очаква да настъпи след изземването на камера 19A в MC 13.

Аналогично на очакванията, резултатите от моделирането показват, че преместванията на масива около издетите камери ще бъдат по посока към издетото пространство, което е основание да се приеме, че прогнозите са адекватни. Тук следва да се отбележи и ролята на пастовото запълнение, чието основно предназначение е да не позволява реализирането на значителни премествания в конструктивните елементи (стени и таваните на камерите и горележащите обрушовки, както и да остане достатъчно устойчиво при изземването на съседните на него камера.

Особен интерес представлява състоянието на околния масив след изземването и запълването на всички проектни добивни камери от целика. Този въпрос най-отчетливо може да бъде разгледан по отношение на коефициент на якост. На Фиг. 5 се вижда резултатът от прогнозата за стойностите на SF-C в MC 26 получена по всички резултатни разрезни равнини, на които се виждат участъци с по-ниски стойности на SF-C около ръбовете на целика и по контактните на вертикалните му стени с рудния масив.



Фиг. 5. Модел на граничния целик с контури, показващи големината на SF-C по всички равнини след запълване на камера 1A (MC 26).

Изключително полезен е фактът, че вече е започнало изземването на запасите от целика. Това позволява да се извършва непрекъснат анализ и сравнение между получените от решението на модела прогнози и действителното поведение на масива в реални условия и време. Наред с това могат да се правят корекции на стойностите на параметрите, които характеризират различните материални среди, участващи в модела.

Заклучение

Сред основните предимства на числените методи е, че чрез тях може да се получи предварителна прогноза, която при зададени коректни входни параметри, с достатъчна надеждност може да се предвиди реакцията на минния масив преди, по време и след приключване на добивните дейности в него. От фундаментално значение е да се определена надеждността на прогнозата, въз основа на която да се оценява геомеханичният и технологичен риск, които имат влияние върху икономическите показатели. Основният въпрос е надеждността, която се установява чрез калибриране на модела и корекция на входните параметри. Това задача включва измервания, проверка и сравнителен анализ на наблюдаваната реакция на масива с тази прогнозирана от модела. Конкретните резултати от числовото моделиране могат пряко да се използват за анализ на връзката между поведението на масива, деформации, премествания, напрежения, коефициент на безопасност и размер на обрушената зона. От друга страна прогнозираните от решението на модела зони, показващи повишена концентрация на напрежения в масива, следва да бъдат взети под внимание и на тези места да се провеждат допълнителни инструментални наблюдения на преместванията в масива. Чрез извършването на непрестанен мониторинг на поведението на масива на базата на събрани конкретни данни следва да се направи сверяване на измерените и предварително прогнозираните параметри, характеризиращи изследвания масив. На тази база би могло да се изготвят критериите за определяне на устойчивостта, или на потенциално неустойчивото поведение на масива на целика.

Друг изключително важен анализ е този свързан с оценката на прогнозираните обрушвания на стените на камерите върху икономическите показатели на добива изразени чрез размера на загубите и обедняването.

Съвкупността от всички описани принципи и приложни аспекти на моделирането с Map3D показват полезността и ефективността от приложението на числовото моделиране в минното дело като несъмнено неговото използване при миннодобивните работи в рудник Челопеч е оказало многократно положителен ефект както в технологичен, така и в икономически аспект върху дейността на рудника. Той представлява мощен инструмент за прогноза на реакцията на масива, което спомага за повишаване на нивото на безопасността и намаляване на риска при извършване на минните дейност, пример за което е представения модел на граничния целик в блок 150 на рудника.

Литература

Велков, Ц., Г. Михайлов. Информационен модел за геомеханично обслужване на камерно-целикова система на разработване. *Сборник доклади. II Национална научно-техническа конференция Технологии и практики при подземен добив и минно строителство*. Девин, 2010. - 9-16.

Георгиева, Т. Технологични и геомеханични аспекти при изземването на граничния целик от блок 150 на рудник

Челопеч. *Сборник доклади. XIII-та национална научно-приложна младежка конференция*. С, 2015. - 78-83.

Михайлов, Г., Г. Трапов. Вероятностен подход при определяне на квалификационните характеристики на скалния масив и оценка на риска при тяхното използване в технически решения. *Сборник доклади. Международна научна сесия „Управление на природни и техногенни рискове“*. Доклад 46. С, 2001. - 257-261.

Михайлов, Г. Подход за изграждане на система за наблюдение и контрол на геомеханичното състояние на добивните технологии. *Сборник доклади. Международна конференция по геомеханика*. Несебър, 2007. - II-93-II-98.

Brummer, R., P. Andrieux, C. O'Connor. Stability analyses of undermined sill mats for base metal mining. *Proceedings of the third international FLAC Symposium*, Sudney, Ontario, Canada, 2003. - 181-188.

Wiles, T.D. Reliability of numerical modelling predictions. - *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, 43, 2005. - 454-472.

Wiles T.D. Map3D user's manual, *Mine modelling Pty report*, 2005. - 472 p.

Статията е рецензирана от проф. д-р Д. Анастасов и препоръчана за публикуване от кат. "Подземно разработване на полезни изкопаеми".

ПРОИЗВОДИТЕЛНОСТ НА ШИРОКО ОБХВАТЕН ПОДВОДЕН РАЗРОХВАЧ

Ивайло Копрев¹, Ангел Паскалев²

¹ Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София, ivomad@abv.bg

² Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София, angel.paskalev@gmail.com

РЕЗЮМЕ: Широко обхватния подводен разрохвач се причислява към групата на роторните екскаватори. Това са земекопни машини с непрекъснато действие при който процесите екскавация на скалата и нейното преместване до бункера са разделени. Такова разделяне на процесите позволява да се намали енергопоглъщаемостта на работния процес, тъй като к.п.д на роторното колело е (0,8-0,9).

Ключови думи: Подводен добив, полезни изкопаеми, производителност

EFFICIENCY OF BULK CUTTER

Ivailo Koprev¹, Angel Paskalev²

¹ University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, ivomad@abv.bg

² University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, angel.paskalev@gmail.com

ABSTRACT. The Bulk Cutter belongs to the group of the rotor excavators. These are excavators machines are working in continuous operation in during which the processes of excavation and transportation/moving of rocks to the bunker are separated. Such of separation of the processes does allow the energy consumption to be reduced because the efficiency of rotary wheel will be (0,8 – 0,9).

Key words: underwater mining, efficiency, mineral resources

Въведение

За определянето на експлоатационната производителност на машините от фрезов тип може да бъде използвана методиката за определяне на производителността на екскаватори с многокофов работен орган. При това за определяне коефициента на забоя се приема обработването на една заходка по целия фронт на работата, преместването от една заходка към друга, зарязване в заходка и времето на празния ѝ ход.

Техническа производителност

$$Q_{\text{тех}} = Q_{\text{теор}} \cdot K_3 \cdot K_1 \{m^3/h\}$$

където K_3 е коефициент на трудност на разработване на скалите в забоя, в зависимост от реда и начина на изземване на елементи от заходката.

K_1 – коефициент зависещ от състоянието на масива.

| Характеристика на състоянието на скалите | K_1 |
|--|----------|
| Слабо напукани | 0,75÷0,9 |
| Средно напукани | 0,9÷1,0 |
| Силно напукани | 1,0 |

$$K_3 = t_p / (t_p + t_{\text{сп}})$$

където t_p е времето за изземване на елемент от забоя, през което роторът реже стружки, min.

Експлоатационна производителност

$$Q_{\text{см}} = Q_{\text{тех}} \cdot T_{\text{см}} \cdot K_B \{m^3/h\}$$

където $T_{\text{см}}$ е продължителността на смяната, h;

K_B – коефициент на използване на машината по време на смяната, който се определя предимно от вида и организацията на транспорта.

$T_{\text{сп}}$ – продължителност на спомагателните операции при изземване на елементи от забоя, min.

Технически параметри на няколко вида рзрохвача

Основните технически характеристики на произвежданите и перспективни машини от типа СМ са посочени в /табл 1/, а на /табл 2/ са дадени параметрите на машините КСМ-2000К разработени от фирмата „Круп Фордтертехник“.

Разчетената по тази методика годишна производителност на машината КСМ-2000К при номинални параметри на забоя и разчетна техническа производителност от 1400

м³/час съставя 4,4 милиона м³ при автомобилния и 5,0 милиона куб. м. при конвейерния транспорт.

Като правило, такава техника осигурява възможност за обработване на минен масив със средна твърдост /до $f = 7+8$ / без предварителна пробивно-взривна подготовка. Конструктивно-технологическите особености на фрезовите машини предопределят послоевата обработка на отстъпите по височина и обработката на полоси във всеки слой.

Продължителността и броя на спомагателните операции зависят предимно от начина на разработване на забоя. За най-производителния начин на изземване на забоя с вертикални многоредни стружки спомагателните операции включват: преместване на ротора в границите на слоя за изземване на поредната стружка; изменение на посоката на движение на работния орган при снемане на стружки от слоя; извеждане от забоя и спускане на ротора за обработване на по-долу лежащия слой; преместване на багера за осъществяване на следващия цикъл.

Таблица 1

| Показатели | Роторна фреза "Виртген" | | | |
|---|-------------------------|--------|--------|--------|
| | 2600SM | 3000SM | 3500SM | 4200SM |
| Теоретична производителност за разрохкана скална маса м ³ /h | 560 | 1000 | 1500 | 2100 |
| Прогнозна техническа производителност за плътна скална маса м ³ /h | 390 | 720 | 1050 | 1500 |
| Широчина на работния орган, m | 2,6 | 3 | 3,5 | 4,2 |
| Диаметър на работния орган, m | 0,95 | 1,27 | 1,4 | 2,1 |
| Максимална височина на работния слой | 0,25 | 0,4 | 0,47 | 0,6 |
| Мощност на работния орган в kW | 280 | 280 | 450 | 550 |
| Номинална мощност kWh/m ³ | 0,72 | 0,39 | 0,43 | 0,37 |
| Скорост на движение при раб. ход m/min | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Маса на машината, t | 65 | 60 | 129 | 155 |

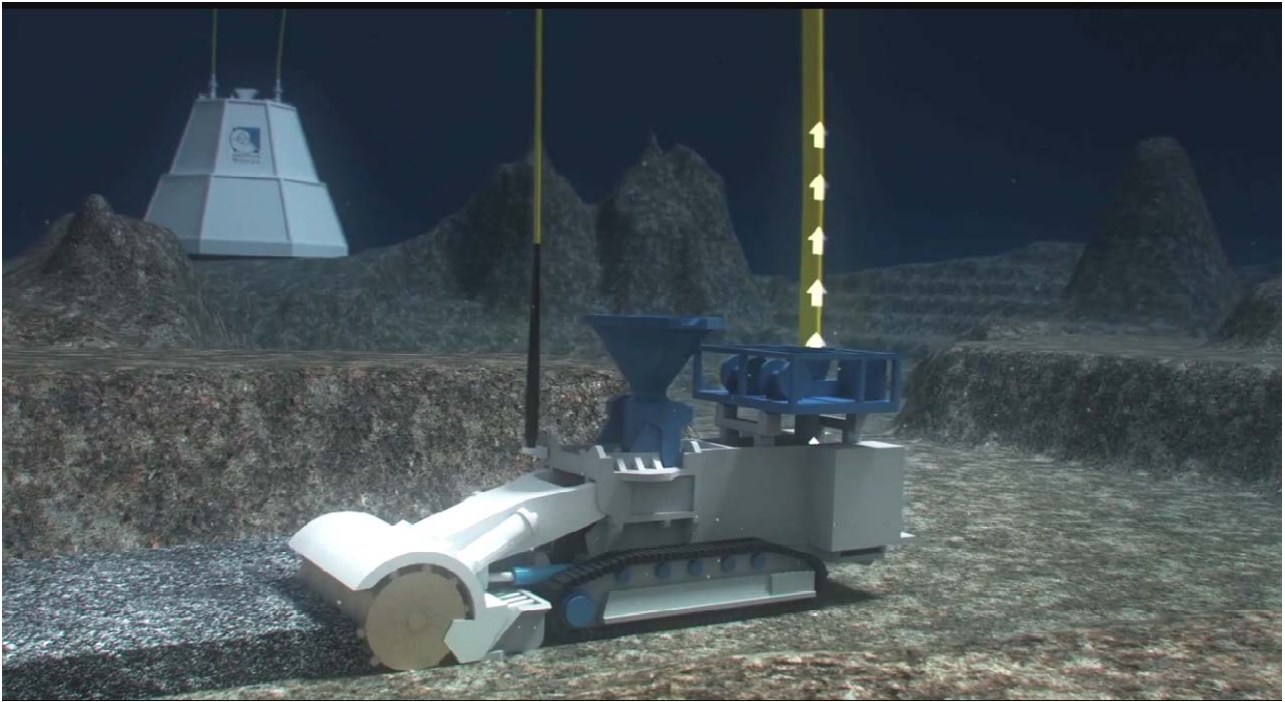
Таблица 2

| Показатели | "Круп Фордертехник" | | Екскаватор Германо-Руски |
|---|---------------------|----------|--------------------------|
| | КСМ-2000 | КСМ-4000 | КСМ-2000К |
| Теоретична производителност за разрохкана скална маса м ³ /h | 2000 | 4000 | 2000 |
| Прогнозна техническа производителност за плътна скална маса м ³ /h | 1400 | 2800 | 1400 |
| Широчина на работния орган, m | 5,6 | 7,1 | 6 |
| Диаметър на работния орган, m | 3,55 | 3,85 | 4,5 |
| Максимална височина на работния слой | 2,5 | 2,75 | 3 |
| Мощност на работния орган в kW | 370 | 740 | 1100 |
| Номинална мощност kWh/m ³ | 0,26 | 0,26 | 0,79 |
| Скорост на движение при работен ход m/min | 1,7 | 2,4 | 1,3 |
| Маса на машината, t | 190 | 380 | 400 |

Широко обхватния разрохвач спада към групата на роторните машини. Това са машини с непрекъснато действие при който процесите екскавация на скалата и нейното преместване до бункера са разделени. Такова разделяне на процесите позволява да се намали енергопоглъщаемостта на работния процес, тъй като на к.п.д роторното колело е (0,8-0,9).

Заклучение

Процесът на екскавацията при тези машини се осъществява за сметка на въртенето на широкообхватен работен орган от роторен или шнеков тип и непрекъснатото хоризонтално преместване на цялата машина. Транспортирането в пределите на машината и натоварването в транспортните средства на издетата руда се осъществява посредством помпен метод. Роторните екскаватори имат голяма производителност поради непрекъснатият цикъл на действие на работния орган.



Литература

Стоянов, Д. – *Технология на открития добив на полезни изкопаеми.*

Копрев, И. – *Подводен добив на полезни изкопаеми.*
Neptun Minerals report.

Nautilus Minerals INC. Annual report.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. „Открито разработване на полезни изкопаеми и взривни работи“.

ПОДВОДЕН ИЛИ ОТКРИТ ДОБИВ НА ПОЛЕЗНИ ИЗКОПАЕМИ. ПОЛЗИ И ВРЕДА

Ангел Паскалев¹, Ивайло Копрев²

¹ Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София, angel.paskalev@gmail.com

² Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София, ivomad@abv.bg

РЕЗЮМЕ. Добива на полезни изкопаеми от морското дъно все още е слабо разпространен в сравнение с добива на полезни изкопаеми по открит способ. Това се дължи на техническите предизвикателства породени от екстремните условия на голяма дълбочина, включително търсенето и проучването за наличие на минерални ресурси. Не по малко предизвикателство е и конструирането на подходяща техниката за добиване от големи дълбочини както и транспортирането на добитата руда до сушата за последваща обработка. Все още съществуват големи притеснения за подводната флора и фауна.

Ключови думи: подводен добив, открит добив, полезни изкопаеми, масивни сулфиди.

DEEP SEA MINING RISKS AND IMPACTS COMPARED TO ON LAND MINING

Angel Paskalev¹, Ivailo Koprev²

¹ University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, angel.paskalev@gmail.com

² University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, ivomad@abv.bg

ABSTRACT. Extraction of minerals from the seabed is still poorly distributed compared to mining on the land. This is due to the technical challenges caused by the extreme conditions of depth, including search and exploration of mineral resources. An other serious challenging is the construction of a suitable technical equipment for extraction from great depths and the transportation of the excavated ore to the mainland for further treatment. There are still a wide range of concerns about the underwater flora and fauna.

Key words: deep sea mining, land mining, mineral resources, massive sulphides.

Въведение

Опасността за околната среда породена от подводния добив на полезни изкопаеми е обща тема на обсъждане поради уникалността на подводния свят и специфичността на минно-добивния процес. Част от това се дължи на неизвестното, това е съвсем нова индустрия и ползите и рисковете от нея все още не са добре известни.

Добив на диаманти от морското дъно

Добива на диаманти от морското дъно край бреговете на Намибия на дълбочина между 90 m и 140 m отдавна не е предизвикателство за съвременната техника. Днес „De Beers“ достига край бреговете на Южна Африка дълбочина на изземване на диаманти от 2000 m. Подводния добив на диаманти използва подводни дистанционно управлявани верижни работи (фиг.1). Диамантите се изпомпват заедно с пясък и чакъл като суспензия през гъвкави тръби до кораб на повърхността. Машините са дистанционно управлявани от кораба.

Добив на минерали от големи дълбочини

Морските минерали намиращи се на голяма дълбочина се оценяват като бъдещи източници на:



Фиг. 1. Земснаряд за подводен добив на ПИ

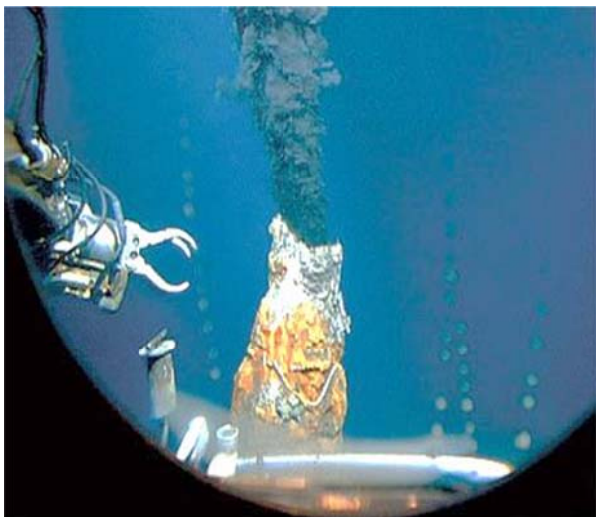
- метални отлагания (утайки, съдържащи различни концентрации на метали);
- морското дъно масивни сулфиди, съдържащи Cu, Pb, Zn, Ag, Au;
- манганови конкреции;
- газови хидрати (водно базирани твърди тела като лед, които съдържат газ).

Новите технологии за подводен добив непрекъснато се развиват и целят все по малко вредно въздействие върху околната среда.

Масивни сулфиди от морското дъно

Находищата на „Seabed Massive Sulphide (SMS)“ са съвременния еквивалент на древните вулканогенни

масивни сулфидни рудни находища намерени на земята и експлоатирани и до днес. Находищата на сулфиди се намират около така наречените тръбовидни рудни тела (фиг.2) през които извира прегрятата вода богата на минерали. Водата извира на „черни облаци“ частици богати на сяра носещи (сулфиди) - например, оловен сулфид (PbS), цинков сулфид (ZnS) и железен дисулфид (FeS₂). При досега на прегрятата вода богата на минерали със студената морска вода се получават утайки простиращи се на стотици метри около тръбовидните рудни тела. Тези находища на метални сулфиди могат да станат от висококачествен масивни депозити на сулфидна руда с течение на времето.



Фиг. 2 Активни тръбовидни рудни тела

Дълбоководното сондиране, сканирането на морското дъно, сеизмичните проучвания и други методи за търсене и проучване на полезни изкопаеми на морското дъно са открили няколко области в света с потенциално икономически находища на масивни сулфиди:

- Colville Ridge и Lau Basin (северно от Нова Зеландия);
- Bismarck Sea (Папуа Нова Гвинея);

- Clarion-Clipperton Fracture Zone (Кралство Тонга в южните части на Тихия океан);
- Okinawa Trough (Източнокитайско море);
- North Fiji Basin (Фиджи);
- Red Sea (Близък Изток).

Най-напредналият проект в промишлен мащаб е PNG Solwara 1, находището е богато на мед (7%) и злато (6 g/t) намира се на 30 km от най-близкия бряг New Ireland Province. Използваната технология за извличане на полезните изкопаеми от (1600 m) дълбочина включва комбинация от подравняващия разрохвач, широко обхванат разрохвач и събираща машина.

Добив на полезни изкопаеми по открит способ

Откритото разработване на полезни изкопаеми датира още древността. То е първият начин на добиване на ПИ познат и прилаган от човека. С основание може да се твърди, че в края на 20-ти век е основният снабдител на промишленото производство с минерални суровини, въглища, нерудни полезни изкопаеми и скално-облицовъчни материали. Не случайно в данните за общия световен баланс се посочва промишления дял на откритата технология, на която се пада над 65% от добива на полезни изкопаеми и 90% на кафяви и лигнитни въглища.

Подводен добив ПИ, рискове и въздействие в сравнение с открития добив на ПИ

Чрез SWOT анализ определяме предимствата и недостатъците при подводен и открит добив и заплахите за околната среда. Така става възможно вземането на редица стратегически решения за развитието на промишлеността. Целта е използване на предимствата и намаляване на ефекта от недостатъците.

| Рискове и въздействие | Подводен добив на ПИ | Открит добив на ПИ |
|---|---|---|
| Въздействие на добива върху флората и фауната. | Подводния добив премахва околната флора и фауна, но дълбочината му е доста под ареала на рибата тон например. | Всички животни и растения биват премахвани от границите на откритите рудници |
| Площ на негативно въздействие на добива | Площите засегнати от подводния добив са многократно по-малки от тези при открития за същите количества. Едва 20м в дълбочина | Откритите рудници са изкопи с параметри около 300м дълбочина и 1000м по дължина |
| Минни отпадъци генерирани при добива | Има много малко минни отпадъци поради високата степен на минерализация, използваната водата се връща пречистена обратно в морето. | Има голямо количество минни отпадъци които се насипват в хранилища или обратно в иззетото пространство. |
| Хвостохранилища и отпадъци от преработката на минерални | Не се използват хвостохранилища или химикали. | Създават се големи хвостохранилища. В ПНГ се ползват реките и морето за това се получават замърсявания. |
| Въздействия от прах или утайки | При наличие на течения е възможно да се разнесат фини утайки. | Генерира се голямо количество прах при добива и взривните работи. |

| | | |
|--|--|---|
| Рекултивация след закриване на добива | Още не е доказано дали животинския свят се възстановява след добива, но тръбовидните рудни тела след време се формират отново и се получават нови отлагания. | Прави се рекултивация на рудниците. Но може да отнеме 10 години за да се достигнат задоволителни резултати. |
| Недостатъци на техниката | Техниката работи при много екстремни условия и големи дълбочини и изискванията са по-високи отколкото при открития добив | Техниката се поддържа сравнително лесно и не е изложена на екстремна околна среда. |
| Административно битов и преработвателен комплекс | Цялото управление се извършва от кораб където е настанен и персонала. Няма нужда от наземна инфраструктура. | Има нужда от големи площи за поддръжка на машините, както и изградена инфраструктура за работниците. Пътища и др. |

Заклучение

Дълбоководните минни работи ще окажат въздействие върху флората и фауната на океанското дъно. От друга страна все по бързо нарастващото човечество и развитието на индустрията и технологиите се нуждаят от тези ценни и много богати ресурси. Поради високите концентрации на полезни изкопаеми площите които ще бъдат нарушени за изграждане подводните рудници ще бъдат много по малки за разлика от тези намиращи се на земната повърхност.

Литература

- Копрев, И., Паскалев. А. - *Съвременни технологии за добив на полезни изкопаеми от океанското дъно.*
Копрев, И. – *Потенциални възможности за добив на метални полезни изкопаеми от дъното на Черно море.*
Neptun Minerals report.
Nautilus Minerals INC. Annual report.
PNG OresomeResources - *Minerals and Energy Education.*

Статията е препоръчана за публикуване от кат. „Открито разработване на полезни изкопаеми и взривни работи“.

ПРОГНОЗНА ОЦЕНКА ДЛЯ РАЦИОНАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ ОТВАЛОМ В ХОДЕ ВЕДЕНИЯ ГОРНЫХ РАБОТ

Е.В. Прокопенко, С.В. Борщевский, С.В. Масло

Донецкий национальный технический университет

РЕЗЮМЕ. В настоящее время, как и в обозримом будущем, отвальные породы могут представлять интерес в качестве источника вторичного минерального сырья, либо широкий спектр различных химических соединений и элементов, которые представляют интерес в других областях промышленности. На территории Донбасса насчитывается более 450 отвалов угольной промышленности, а общий объем оценивается в 273 млн. м³. Статья посвящена формированию и проектированию отвалов которые необходимо выполнить с учетом всех возможных факторов и в особенности вскрышного массива месторождения, которые могут оказать влияние на устойчивость отвала. Рекомендуется составление хронологической карты, обрабатываемого пласта горы. Можно формировать отвал как техногенное месторождение с непрерывным геомеханическим контролем устойчивости и минимальном экологическом риском.

ПРОГНОЗНА ОЦЕНКА ЗА РАЦИОНАЛНО УПРАВЛЕНИЕ НА ОТВАЛИТЕ ПРИ ВОДЕНЕТО НА МИННИ РАБОТИ

Е.В. Прокопенко, С.В. Борщевски, С.В. Масло

Донецки национален технически университет

РЕЗЮМЕ. Понастоящем и в обозримото бъдеще, отвалите от минното производство се използват като вторични източници на минерални суровини, поради съдържащите се в тях широк спектър химически съединения и елементи, от съществен интерес за останалите сектори на промишлеността. Само на територията на Донбас има над 450 отвала с общ обем над 273 х.м³. Статията е посветена на проектирането и формирането на отвали, с отчитане на всички възможни фактори и особености на изграждащите скали, оказващи влияние на отвалообразуването. Препоръчано е построяване на хронологическа карта на разработваното находище, мина, пласт, която да е основа за превръщането на отвала в техногенно находище с възможност за управление на геомеханическата устойчивост на отвала, на рекултивацията му и минимален екологичен риск.

В настоящее время внимание промышленности, как в дальнем, так и в ближнем зарубежье вновь обращается к породным отвалам угольных шахт, т.к. отвальные породы могут представлять интерес в качестве источника вторичного минерального сырья. Широкий спектр различных химических соединений и элементов, включающих германий и редкоземельные, а так же глинозём для производства бокситов, железная руда и непосредственно уголь при высокой доступности, низкой цене и практически неограниченных объёмах исходного сырья - породы, делает перспективным указанное техническое направление, тем более что на территории Донбасса насчитывается более 450 отвалов угольной промышленности (шахт и обогатительных фабрик), а общий объем складированных в отвалах пород (углеотходов) оценивается в 273 млн. м³.

Порода, выдаваемая из шахты скиповым стволом, аккумулируется в приемных бункерах скипового ствола емкостью 100 т. Порода с приемных бункеров скипового ствола совместно с породой, полученной после сортировки угля на грохоте ГИТ-52, ленточными конвейерами сортировки транспортируется в породный бункер емкостью 70т, с которого загружается в автосамосвалы и вывозится на породный отвал к месту складирования.

При формировании ярусов учитываются следующие факторы:

1. Время работы шахты
2. Максимальная высота отвала

Количество ярусов проектируемого породного отвала формирует сама шахта, с учетом того, что максимальная высота отвала должна быть 100м.

Например, породный отвал шахты "Щегловская - Глубокая" запроектирован из 6-и ярусов, так как срок отсыпки отвала составит 35 лет, то первые 2 яруса будут насыпаться в течение 7 лет каждый, затем в течение 6, 5 4 и 3-х лет соответственно. Таким образом, количество ярусов и объем породы, запланированы в проекте каждой шахты.

Данная технология формирования породного отвала предполагает проектное наращивание отдельного яруса в случае, если предусмотрены все технологические мероприятия. Но при отсыпке пород на отвал не всегда эти условия выполняются. Это связано с тем, что породы в отвал отсыпались в различных соотношениях литологических разностей, которые определить или прогнозировать достаточно сложно.

Проектирование отвалообразования необходимо осуществлять с учетом всех возможных факторов и особенностей вскрышного массива месторождения, состояния основания, которые могут оказать влияние на устойчивость отвала, степень его воздействия на окружающую среду [1].

Формирование отвала должно осуществляться с учетом его последующей рекультивации [2-4] при непрерывном геомеханическом контроле устойчивости, несущей

способности и осадок. По технологии отвалообразования порода насыпается на отвал не хаотически, а за определенное время и в определенном месте, то есть дискретно, что означает изменение, происходящее через некоторые промежутки времени.

Горные работы ведутся по определенной системе и планированию, в соответствии с планограммой развития горных работ (рис.1).

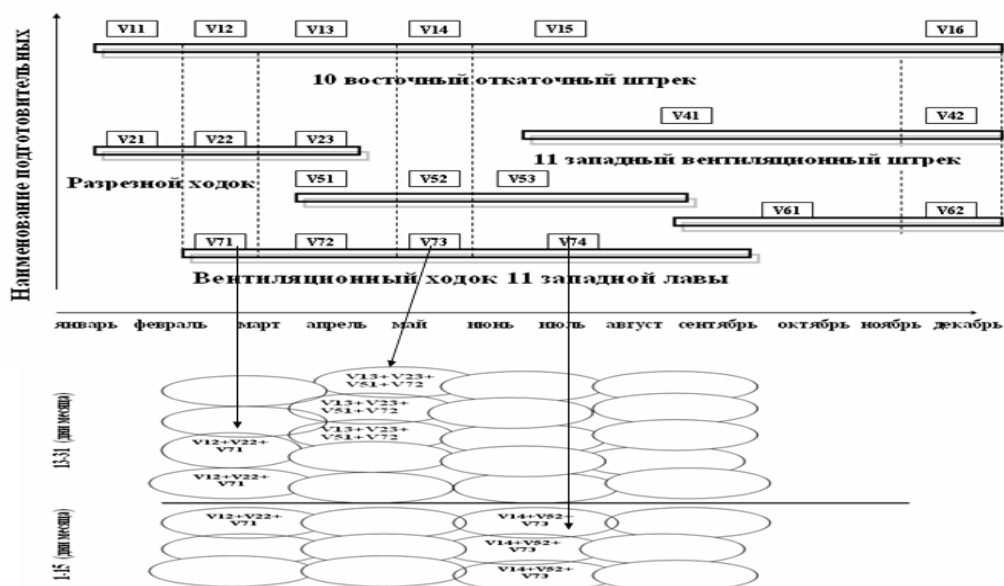


Рис.1. Технология и порядок отправки породы на отвал из проходческих забоев

Особое место в этой цепочке занимает плановое выполнение маркшейдерских съемок породного отвала. В период между съемками можно составить схему отсыпки пород на отвал, а также предусмотреть порядок насыпки породы из конкретного проходческого забоя, который соответствует обрабатываемому в данный период времени пласту. Зная литологический состав пород обрабатываемого пласта, а также технологию и порядок отправки породы на отвал, можно составить хронолитологическую карту породного отвала. Следовательно, систематизированная отсыпка породы по определенной схеме позволяет найти местоположение породной массы с конкретного горнопроходческого участка с одновременной характеристикой состава пород, отсыпаемых на отвал. Этот технологический процесс представлен на рис.2, где параметры V_1, V_2, \dots, V_i определяют единичный объем породы, отсыпаемой на отвал. Под единичным объемом подразумевается такое количество породы, которое осыпается на отвал в период, равный декаде или одному месяцу. Период отсыпки породы на отвал можно регулировать в зависимости от постановки той или иной задачи. Цифрами 1...15 (работали К забоев) и 16...31 (работали K1 забоев) показано, что данный период насыпки рассматривается в течение одного месяца с интервалом в 15 дней.

Так как порода поступает с конкретного забоя в определенное место отвала, то данную технологическую цепочку можно представить с математической точки зрения в виде следующей зависимости:

$$B = \sum_{i=T_1}^{T_2} \sum_{j=1}^k (t_i, f_j, x_j, y_j, z_j, \gamma_j) \quad (1)$$

где B – общая характеристика пород отвала; T_1 и T_2 – соответственно начало и конец интервала передачи породы из конкретного проходческого забоя на отвал; k – количество работающих забоев; t_i – момент передачи и складирования породы из забоя на отвал в определенное место; f_j – свойства единичных объемов пород, извлекаемых из забоя (химические, физические);

x_j, y_j, z_j – координаты точек, указывающие расположение единичных объемов в определенном месте забоя; γ_j – случайная величина, зависящая от режима работы конкретного забоя (цикличность работы, аварийные ситуации, круглосуточный режим), а также от технологии ведения горных работ (БВР, с помощью комбайнов).

Резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что зная свойства горных пород, извлекаемых за определенный промежуток времени из ряда одновременно работающих проходческих забоев, можно формировать отвал как техногенное месторождение путем отсыпки извлеченной породы в определенное место яруса по определенной схеме с учетом его последующей рекультивации при непрерывном геомеханическом контроле устойчивости, несущей способности и осадок.

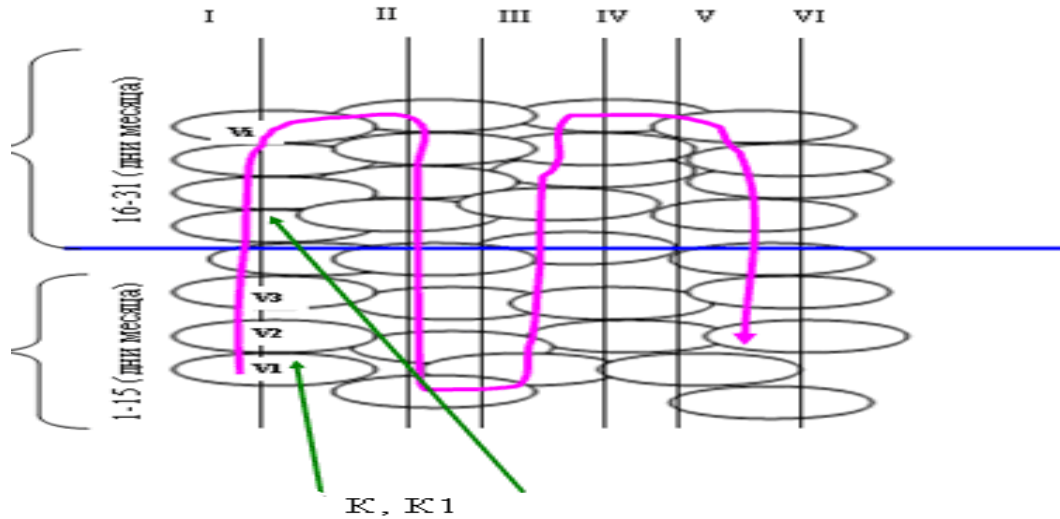


Рис.2. Схема систематизированной отсыпки породы на отвал
I,II,III...VI- номер месяца; К, К1- количество забоев, работающих в данный период времени

СПИСОК ССЫЛОК

1. Матлак Е. С. Безотходное производство - основное направление использования природных ресурсов и охраны окружающей среды /Е. С. Матлак/ Общегосударственный научно-технический журнал. - Донецк: ДонГТУ, 1998.- С. 10-14.
2. Оцінки екологічного стану навколишнього середовища при реструктуризації вугільної промисловості. Методи

- захисту і відновлення довкілля : матеріали міжнародної наук.-практ. онф. / Уголь Украины.-2000.-№7.-С. 24-26.
3. Методические указания по проектированию рекультивации нарушенных земель на действующих и проектируемых предприятиях угольной промышленности.- Пермь: ВНИИОСуголь- 1991.
 4. Охрана природы. Земли. Классификация нарушенных земель для рекультивации. ГОСТ 17.5.3.02-84.

Стаття є препорьчана за публікуване от Редакционен съвет.

REMEDIATION APPROACHES FOR LIQUEFACTION SUSCEPTIBLE DUMPS OF FORMER OPENCAST LIGNITE MINES

Nandor Tamaskovics¹, Pavel Pavlov², Detlev Tondera¹, Cathleen Drebenstedt¹

¹ Geotechnical Institute, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, Germany

² University of Mining and Geology „St. Ivan Rilski“, Sofia, Bulgaria

ABSTRACT: The spontaneous liquefaction of soils belongs to the most dangerous types of failure in geotechnics. A local liquefaction failure can occur without any previous signs and trigger a harmful mass movement extending to large areas. The most conservative and long-term feasible technical solution for the stabilization of liquefaction susceptible sites extending to large surface areas is their compaction to a necessary and sufficient level with a smooth, fast and economic soil compaction method, combining geotechnical ground exploration, remediation and quality control in one unified technical process. Under unfavourable geotechnical conditions, soil grouting could also be applied as an alternative and very efficient stabilization method.

ПОДХОДИ ПРИ ВЪЗСТАНОВЯВАНЕ НА ПОДАТЛИВИ НА ВТЕЧНЯВАНЕ НАСИПИЩА В СТАРИ ОТКРИТИ ЛИГНИТНИ МИНИ

Нандор Тамашкович¹, Павел Павлов², Детлев Тондера¹, Катлийн Дребенщад¹

¹ Геотехнически институт, TU Bergakademie Freiberg, Фрайберг, Германия

² Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, София, България

РЕЗЮМЕ. Спонтанното втечняване на почви е една от най-опасните аварии в геотехниката. Локално втечняване може да се получи без да има някакви предварителни признаци и да доведе до вредно движение на маси, разпростиращо се на големи площи. Най-консервативното и устойчиво във времето техническо решение за стабилизиране на насипища, податливи на втечняване, е тяхното уплътняване до необходимото и достатъчно ниво с бърз и икономически изгоден метод за уплътняване на почвата, при който се комбинира геотехническото проучване на земните маси, възстановяването и контрола на качеството в един общ технически процес. При неблагоприятни геотехнически условия може да се приложи също тампониране на почвата като алтернативен и много ефикасен стабилизационен метод.

Introduction

The spontaneous liquefaction of soils belongs to the most dangerous types of failure in geotechnics. A local liquefaction failure can occur without any previous signs and trigger a harmful mass movement extending to large areas. To a potential liquefaction failure, certain soil physical and mechanical conditions must simultaneously prevail in the soil:

- special grain size distribution and smooth grain surface (grain texture)
- low density due to high porosity of the soil skeleton
- special orientation of the grains in the soil skeleton (skeleton structure)
- sufficient water saturation in the pores of the soil skeleton
- low effective stresses in the soil in its initial state
- shear strength dominated by friction with very low cohesion
- sufficient disturbance in the effective stress field due to an internal or external excitation (also termed initial)

Neither liquefaction susceptibility nor the danger of a spontaneous liquefaction failure will be reduced over time, as it is the case in other geotechnical applications, where a certain “natural attenuation” leads to slightly increasing safety factors with soil age. The danger for a spontaneous liquefaction failure

can prevail over long time periods in a soil body and it can be triggered, when suddenly all geotechnical prerequisites mentioned above are fulfilled at the same time.

An especially difficult geotechnical situation emerges, when loose and liquefaction susceptible, almost water saturated granular soils are situated immediately under the ground surface due to a very high level of the ground water table. The buoyancy forces lead to a very low level of the effective stresses and instabilities can be induced by low energy excitations in soil regions at low depths. Due to the low density at low effective stresses, the resulting stiffness in the soil skeleton is also low. High compaction energy can lead to a significant density change and high deformations on the ground surface.

The elimination of one or more geotechnical prerequisites listed above can result in a potential reduction of the liquefaction susceptibility. Practical experience proves, that the most conservative and long-term feasible technical solution for the stabilization of liquefaction susceptible sites is their compaction. In liquefaction susceptible dumps of former lignite open-cast mines, the stabilization of the residual pit slopes should have high priority. The slopes can be stabilized with the technique of “hidden dams”, using a local compaction zone reaching to the maximum dump depth and optionally with the more economic technique of “floating dams”, using a local compaction zone reaching to a reasonable depth only. Such compact-

ed zones have successfully been used as adequate stabilization solution in numerous geotechnical applications. In the geotechnical design of the required size of the compaction zone, earth static methods are used with the assumption that the force equilibrium must be safely fulfilled, when the soil liquefies on one side of the compacted zone.

In liquefaction susceptible dumps of former opencast lignite mines, instabilities can also occur in regions far from the residual pit slopes, when the water table level reaches very high levels below the ground surface. If the liquefaction susceptible dump materials extend over great surface areas, their stabilization with compacted zones poses a great engineering challenge. At the selection of the adequate ground stabilization method must be considered, that the compaction of the liquefaction susceptible material should be conservative, certainly excluding the option of failure in loose zones that remain in the dump body posing a potential danger of a local liquefaction failure after the ground treatment.

In the selection of potential stabilization methods should be furthermore considered, that if a liquefaction susceptible dump site is already used for a certain economic purpose, large displacements on the ground surface are generally not desirable. If large settlements of the ground surface are provoked, they have to be levelled or filled up with additional replacement soils. If the groundwater table level is also very high, large displacements could also shift the ground surface under water, leading to new wet surfaces or lakes, posing the problem of the stabilization along the new shore slopes.

For the stabilization of liquefaction susceptible dumps of former opencast lignite mines, the optimum solution is the compaction of the soil skeleton. Prescribing the critical density, the pressure dependent density limit, where dilatancy sets in at shear loading, as the compaction goal level, is economically not feasible and would lead to undesired large deformations in the subsoil. The significant reduction of liquefaction susceptibility in the dump material can be reached with a slight, uniform and sufficient density increase over large areas, leading to a satisfactory reduction in volume changes at subsequent shear loading and avoiding a spontaneous liquefaction failure.

The selection of an appropriate ground improvement method is difficult, as the geotechnical information level on the dumps of former lignite opencast mines is usually very low and due to the large surface, a profound geotechnical exploration is too expensive. Those ground improvement methods are clearly in advantage, when the compaction effect can be estimated beforehand and from the observed ground improvement results, the efficiency of the resulting ground compaction and the increased stability of the treated ground can be determined.

Ground remediation methods against liquefaction

In practice, ground improvement with soil compaction is often carried out with dynamic methods, where the compacting energy is introduced through dynamic excitation of the soil with a wave field. Dynamic ground improvement methods can locally induce high density changes. The introduced wave field will also excite other regions of the liquefaction susceptible subsurface, laying further away and outside of the soil stabilization project area. In consequence of the wave field, undesired dis-

placements of the ground surface and potential liquefaction failures can be triggered.

Another significant problem with the application of dynamic ground improvement methods lays in the fact that their action mechanism is not yet well understood in theoretical models of soil dynamics and their quantitative dimensioning proves to be difficult. It is unclear, which compaction effects will result at which distances to the wave field excitation source and where could uncompacted soil regions as potential failure zones remain in the subsoil after treatment. A reduction of the dynamic excitation energy leads to a higher density fluctuation and increasing risk of insufficient stabilization.

For the installation of stabilizing compacted soil zones, such as "hidden dams" and "floating dams", the method the vibration compaction and explosive compaction have been extensively used. If the groundwater table reaches very high levels below the ground surface in liquefaction susceptible soils, the application of these methods turns out to be highly complicated, as the low effective stresses and high water saturation ratio lead to very high liquefaction mobility in the soil and the introduced wave field can simply trigger a dangerous liquefaction failure.

The vibration compaction method introduces the compaction energy with an excitation unit. The vibration energy can quickly lead to significant build up of excess pore pressures. It is especially dangerous, when the vibration compaction is carried out in an existing, previously compacted zone of the dump of a former opencast mine, such as the work level of spreaders, as the wave field triggered by the vibration energy can propagate to high distances and induce liquefaction failures over large areas.

As an alternative, a "smooth" version of the explosive soil compaction method can be used with small charges at low depths below the water table level. However, the application of the explosive soil compaction proves to be also very problematic to the compaction of liquefaction susceptible soils in many respects. Up to today, engineering methods for the quantitative dimensioning of explosive soil compaction operations are missing. An approximate quantitative estimate of potential compaction effects can be reached with the extrapolation of existing empirical dimensioning rules. But, the method proves to be poorly scalable for the desired densification effects in the depth and in lateral direction.

The explosive compaction is very likely to cause a bumpy surface with a high levelling effort afterwards and with badly controlled and heterogeneous densification effects that are stronger in the vicinity of the explosive charge and weak in great distance. In order to avoid a destabilization due to excess pore pressures, the application of additional drains is highly recommended, leading to a significantly higher ground treatment effort.

Another great difficulty arises from the fact, that the explosive ground improvement has practically no effect in soil layers without full water saturation. In the naturally saturated layer, even a decrease in the density can be expected, as the wave field from the explosion has a lifting effect on the ground surface above the charge, leading to a loosening and cracking of the weak soil layer above the ground water table. If the ground water rises further and saturates the very loose soil layer under the subsoil surface, the local liquefaction susceptibility can even increase.

The quality control in the heterogeneous density field resulting from the explosive soil compaction poses another difficult problem. The surface settlements can be readily used for an estimate of the densification effects in the ground. However, the quantitative measurement of the spatial density distribution in the soil with reasonable effort proves to be a practically unsolvable problem today.

Finally, the non conservative densification of the ground turns out to be the biggest concern with the application of the "smooth" explosive compaction method. Without the possibility for a quantitative densification control, the question for the sufficient level of ground treatment excluding residual risks of failure cannot be satisfactorily answered.

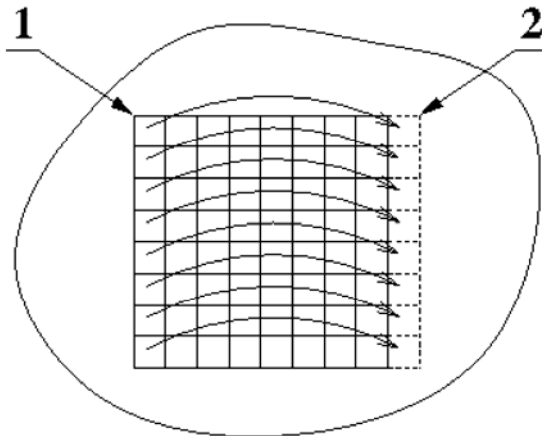


Fig. 1. StaPaC – Technical and geotechnical concept of the static partial compaction

Technical, geotechnical and economic concept of the static partial compaction (StaPaC)

Static compaction methods are based on the concept that the densification effects in the soil emerge from a smooth static loading, avoiding the dynamic excitation of the treated soil. For the stabilization of liquefaction susceptible soils, the Static Partial Compaction (StaPaC) has been developed and recommended by Tamaskovics [Tamaskovics,2011].

The ground improvement with the static partial compaction method (StaPaC) introduces a slight density and gentle structural change in the soil skeleton with a slowly moving quasi-static load on the ground surface and can stabilize liquefaction susceptible dump soils of former opencast lignite mines. The ground improvement method is *partial*, because only a part of the treated soil over the depth will be compacted and only a part of the possible densification spectrum is exerted. The simplicity of the ground improvement method allows for a very economic solution.

The almost trivial technical concept of the static partial compaction (StaPaC) can be observed in a view from above in figure 1. The ground improvement technology consists of a large modular dead load moved piece after piece by a mobile crane. The dead load elements can be advantageously old ship containers filled with a heavy sediment or simply sand. Ideally,

iron cubes made from scrap could be also used as long term investment and the bound capital regained after finishing the ground improvement operation. Great advantage of the latter technical and economical option would lay in the more concentrated load and simpler handling of the smaller surface loading units.

The static partial compaction (StaPaC) unifies the geotechnical ground exploration, the ground treatment and the quality control of the ground improvement in one technical process, as it is practically nothing different than a moving test loading on the ground surface. The resulting densification effect to be expected is selective, inducing a higher compaction effect in more loose soil regions.

The static partial compaction (StaPaC) has a great number of advantages in comparison with alternative methods of ground improvement. The loading of the treated soil with a wave field can be completely avoided. Near protected objects that are sensitive to a dynamic excitation, the application of a static loading is the unique alternative.

The soil mechanics process of the static partial compaction (StaPaC) during the ground improvement introduces a large loading and unloading cycle of normal and shear stress. During subsequent loading, due to the pre-load, the improved soil behaves stiffer in the previously introduced stress range. The ground improvement procedure is fully applied over the complete subsoil surface and definitely reaches each soil particle in the ground. Immediately after the soil compaction to a sufficient level, the economic utilization of the subsoil is further possible.

The static partial compaction (StaPaC) has three adjustable technical operation parameters. The geometrical extension of the dead load on the surface influences the depth of soil treatment. The stress level under the dead load determines the compaction impact and stress reversal intensity. The velocity of the surface load movement controls the induced excess pore pressures that provoke a groundwater flow and spatial consolidation process. For the geometrical extension of the dead load on the surface, a minimum size of 20mx20m is recommended, reaching definitively a treatment depth of 20m. The stress level under the dead load can be adjusted to the sensibility of the liquefaction susceptible ground to be improved. From the time dependent settlement of the surface load, the spatial consolidation process and the induced compaction effects can be back calculated with inverse methods of soil mechanics. The measured spatial distribution of the stiffness in the subsoil allows for the estimation of the ground improvement operation quality. With additional pore pressure measurements and auxiliary drainage elements, the spatial consolidation process can be monitored and the overall geotechnical safety of the ground compaction unit can be increased.

The technical applicability of the static partial compaction (StaPaC), some prerequisites must be secured. The ground must be levelled and surface obstacles removed. The ground improvement method advances slowly, but this can be compensated with the number of loading active units.

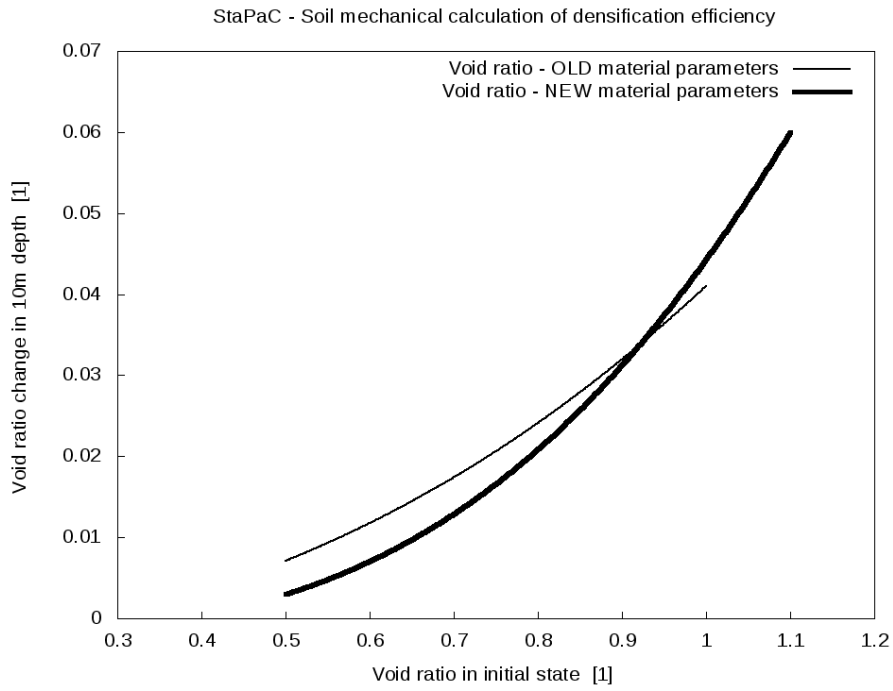


Fig. 2. StaPaC – Void ratio change estimate due to the moving surface load

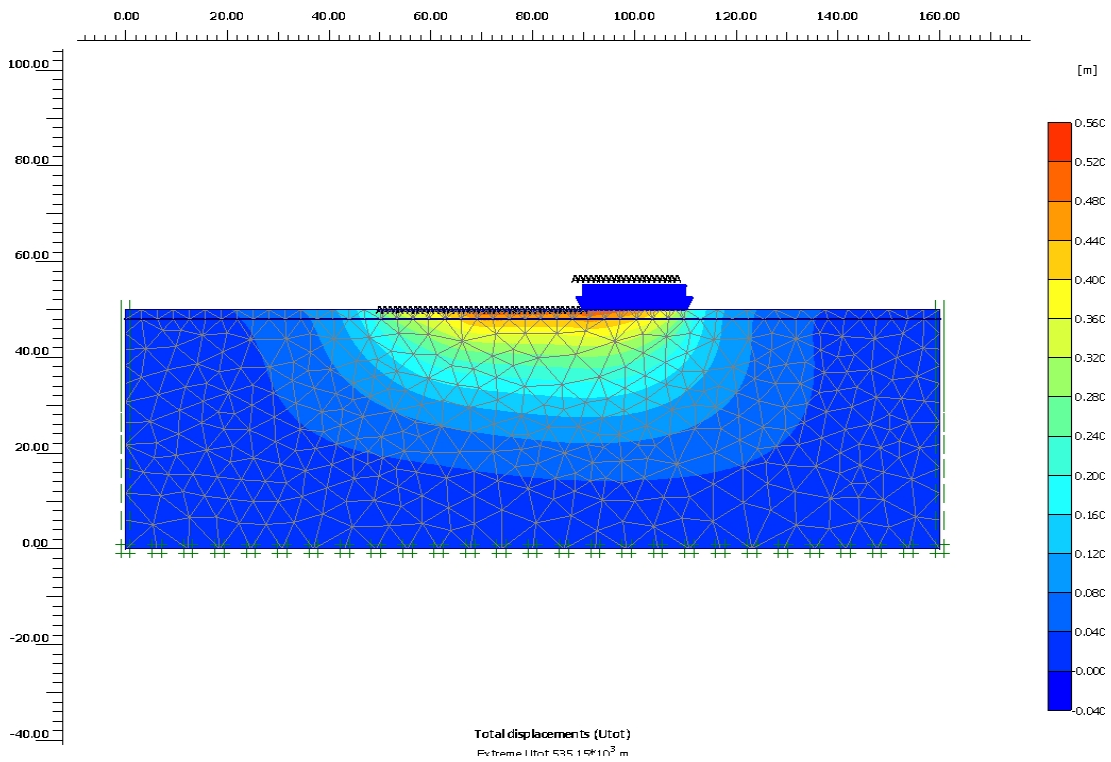


Fig. 3. StaPaC – Quantitative estimation of the compaction effect – Soil displacements predicted with the hypoplastic constitutive equation of von Wolffersdorff

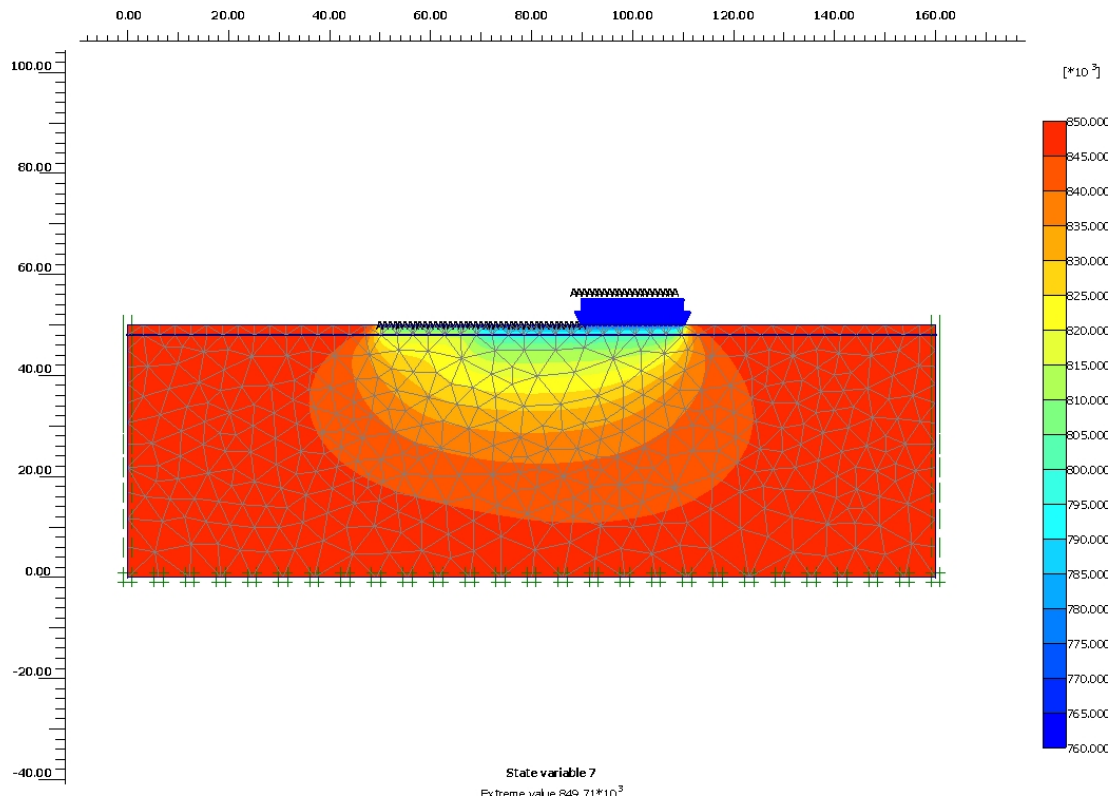


Fig. 4. StaPaC – Quantitative estimation of the compaction effect – Void ratio changes predicted with the hypoplastic constitutive equation of von Wolffersdorff

Table 1. StaPaC – Quantitative estimation of the compaction effect – Soil mechanical material parameters for the hypoplastic constitutive equation of von Wolffersdorff

| Parameter: | Dimension: | OLD parameter set: | NEW parameter set: |
|------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| γ_n | [kN/m ³] | 17,00 | 17,00 |
| γ_r | [kN/m ³] | 20,00 | 20,00 |
| B | [1] | 0,99 | 0,99 |
| k_x | [m/sec] | $5,00 * 10^{-5}$ | $5,00 * 10^{-5}$ |
| k_y | [m/sec] | $5,00 * 10^{-5}$ | $5,00 * 10^{-5}$ |
| ϕ_c | [°] | 33,0 | 35,0 |
| σ_t | [kN/m ²] | 5,0 | 5,0 |
| h_s | [kN/m ²] | 1600,0 | 20,0 |
| n | [1] | 0,190 | 0,500 |
| e_{d0} | [1] | 0,440 | 0,470 |
| e_{c0} | [1] | 0,850 | 0,973 |
| e_{i0} | [1] | 1,000 | 1,12 |
| α | [1] | 0,250 | 0,10 |
| β | [1] | 1,000 | 3,00 |

Legende:

- γ_n : Specific weight at partial saturation
- γ_r : Specific weight at full water saturation
- B : Skempton pore pressure factor for isotropic loading
- k_x : Hydraulic permeability for flow in horizontal direction
- k_y : Hydraulic permeability for flow in vertical direction
- ϕ_c : Friction angle in residual state
- σ_t : Tensile stress limit in the granular skeleton
- h_s : Granular hardness
- n : Compression exponent
- e_{d0} : Void ratio at densest state in the granular skeleton at reference stress
- e_{c0} : Void ratio at critical state in the granular skeleton at reference stress
- e_{i0} : Void ratio at isotropic compression state in the granular skeleton at reference stress
- α : Exponent describing the density influence on the shear strength and dilatancy
- β : Exponent describing the density influence on the incremental stiffness

Quantitative estimation of the compaction effect with the static partial compaction (StaPaC)

Based on theoretical modelling, quantitative densification effects from static partial compaction (StaPaC) of liquefaction susceptible sands in dumps of former lignite opencast mines have been studied. In two dimensional plane strain calculations with the finite element method implemented in the programme system PLAXIS-2D, the hypoplastic constitutive equation for sands in the form proposed by von Wolffersdorff has been utilized, allowing for the modelling of deformation processes in soils depending on the prevailing effective stress state and density [von Wolffersdorff, 1996]. The hypoplastic material parameters of typical liquefaction susceptible sandy dump soils from former lignite opencast mines are presented in the table 1, derived from older and newer experimental studies.

In the theoretical model, a static load with a normal stress of $\sigma=75[\text{kN/m}^2]$ has been assumed under a surface load with a width of 20m. During the movement of the surface load, a continuous spatial consolidation process takes place and the excess pore pressures dissipate depending on the hydraulic permeability properties of the liquefaction susceptible dump soil.

Figure 2 shows the change in the void ratio due to the ground improvement effect with the static partial compaction (StaPaC) depending on the initial void ratio in the ground in a depth of 10m. Above this depth, a significantly higher densification effect can be expected, leading to an effective stabilization in the depth range, where low effective stresses and high water saturation ratio lead to a high liquefaction susceptibility of the soil. Additionally, high density changes will occur in the naturally saturated soil layer directly beneath the surface load, reducing latent residual liquefaction risks from later changes in the water table level.

Figure 3 shows the displacement field and figure 4 the void ratio change due to the densification effect of a marching static load on the surface with a dimension of 20m width. It is obvious, that the mechanical depth influence reaches approximately the geometric size of the surface load. The densification effects are the strongest below the ground surface and decrease slightly with increasing depth. The resulting density field is homogeneous and all soil particles have been definitely reached by the ground improvement effect.

Alternative stabilization methods

The position of the ground water table level is a crucial decisive factor in the selection of potential stabilization methods. The soil stabilization with compaction is strongly connected with settlements of the ground surface. If the ground water table takes a very high level, the ground surface can come very near of drop below the water table, dominantly changing the geotechnical characteristics of the site.

The current position of the water table level may also force an undesired change in the way of the site utilization strategy, such as agricultural or forest economic use. With soil compaction, also additional undesired water surfaces such as locally wet regions can emerge.

Especially in the case, when buildings or infrastructural facilities have previously been erected on liquefaction susceptible sites, the application of compaction and induced settlements would lead to a mostly prohibitive deformation in the building structure. In combination with a high water table level, the serviceability of the building could be endangered in connection with the soil stabilization measures.

If the option of soil compaction must be dropped among the geotechnical stabilization methods on a given site, the soil grouting in the liquefaction susceptible ground remains the final and unique ground improvement alternative. The grout material can fill up the void space in the soil and reduce the water saturation ratio. The grout material can also lead to a cementation of the granular skeleton building up a cohesive strength component additionally restraining the liquefaction failure mechanism. Due to a change in the void space filling, grouting can be expected to lower the hydraulic permeability characteristics of the treated ground.

The economic efficiency of the grouting stabilization of liquefaction susceptible sites depends on the effort in order to install the grouting tube equipment. Due to the usually very low cone penetration resistances in liquefaction susceptible soils, the installation of the soil grouting tube equipment can be mainly carried out with low effort, leading to an economic ground stabilization method. Below the water table level, the grouting tube can even fall without any resistance into the loose water saturated granular soil under fast undrained loading.

The grouting pressure is a very important stability question and design parameter of a ground grouting operation. High grouting pressures can lead to locally very high and dangerous excess pore pressures and trigger a liquefaction failure. In a ground grouting operation for the stabilization of liquefaction susceptible soils, basically two strategies can be followed. On the first hand, grouting can be applied with a high distance of the grouting points to each other. With high grouting pressure, cracks can be introduced into the liquefaction susceptible soil and filled up with the stabilizing material, leading to a rib skeleton structure with high shear strength. With this method, grouting can be applied for the stabilization of liquefaction susceptible soils over large surface areas with a moderate increase of the shear strength. On the second hand, grouting can be applied with a low to very low distance of the grouting points to each other. With a low grouting pressure, the voids in the liquefaction susceptible soil can be filled up with the stabilizing material, leading to a column structure with high shear strength. With this method, a preferably local stabilization under foundations of already existing buildings can be carried out leading to a strong local increase of the shear strength.

In the grouting stabilization of liquefaction susceptible soils, the selection of the grouting material is also a very important question. The grouting material must be environmentally compatible, must exhibit a strong stability against leaching out in the ground water and must be economically advantageous at the same time. The optimum solution would be the utilization of a harmless industrial residual material that would reach substantial shear strength and would have a long term leach out stability in ground water at the same time. Lignite ashes as residuals from coal energy production have been successfully tested but their environmental compatibility is still questioned.

Summary and conclusions

The spontaneous liquefaction of soils belongs to the most dangerous types of failure in geotechnics. A local liquefaction failure can occur without any previous signs and trigger a harmful mass movement extending to large areas.

Neither liquefaction susceptibility nor the danger of a spontaneous liquefaction failure will be reduced over time, as it is the case in other geotechnical applications, where a certain "natural attenuation" leads to slightly increasing safety factors with soil age. The danger for a spontaneous liquefaction failure can prevail over long time periods in a soil body and it can be triggered, when suddenly all geotechnical prerequisites are fulfilled at the same time.

For the stabilization of liquefaction susceptible dumps of former opencast lignite mines, the optimum solution is a compaction of the soil skeleton. Prescribing the critical density, the pressure dependent density limit, where dilatancy sets in at shear loading, as the compaction goal level, is economically not feasible and would lead to undesired large deformations in the subsoil. The significant reduction of liquefaction susceptibility in the dump material can be reached with a slight, uniform and sufficient density increase over large areas, leading to a sufficient reduction in volume changes at subsequent shear loading and avoiding a spontaneous liquefaction failure.

The selection of an appropriate ground improvement method is difficult, as the geotechnical information level on the dumps of former lignite opencast mines is usually quite low. Those

ground improvement methods are clearly in advantage, where the compaction effect can be estimated beforehand and from the observed ground improvement results, the efficiency of the resulting ground compaction and the increased stability of the treated ground can be determined.

For the stabilization of liquefaction susceptible soils with high groundwater table levels, dynamic ground improvement methods show application limitations and their use can lead to undesired displacements of the ground surface or even to liquefaction failures due to the spreading of the induced wave field.

The recommended ground improvement technique for the stabilization of liquefaction susceptible dumps of former lignite opencast mines with compaction, the static partial compaction method (StaPaC) introduces a slight density change into the soil skeleton with a moving load on the ground surface and a connected spatial consolidation process.

The static partial compaction (StaPaC) method unifies ground exploration, densification and quality control in one single process and is economically feasible to induce the necessary and sufficient density change level into liquefaction susceptible dump soils of former opencast lignite mines that their economic reuse can be guaranteed on a very low latent residual risk level.

If the option of soil compaction must be dropped among the geotechnical stabilization methods on a given site, the soil grouting in the liquefaction susceptible ground remains the final and unique ground improvement alternative. The grout material can fill up the void space in the soil and reduce the water saturation ratio. The grout material can also lead to a cementation of the granular skeleton building up a cohesive strength component additionally restraining the liquefaction failure mechanism. Due to a change in the void space filling, grouting can be expected to lower the hydraulic permeability characteristics of the treated ground.

References

- Tamáskovics, N.; Tamáskovics, N.: Stabilization of liquefaction susceptible soils with static step loading method; Patent application, No.P1100575, Hungarian Patent Office, Budapest, 2011.
- Tamaskovics, N. 2012: Statische Teilverdichtung (StaTeV) zur Stabilisierung von verflüssigungsgefährdeten Kippenflächen; (Static Partial Compaction for the Stabilization of Liquefaction Susceptible Mining Dump Sites; in German); in Kudla, W. (ed.): Freiburger Forschungsforum, 63.Berg- und Hüttenmännischer Tag 2012, Beiträge zum Fachkolloquium 4: Bodenverflüssigung bei Kippen des Lausitzer Braunkohlenbergbaus, p.279-297, refs.5, Freiberg, 2012.
- von Wolffersdorff, P.A.: A hypoplastic relation for granular materials with a predefined limit state surface; *Mechanics of Cohesive-Frictional Materials*, vol.1 (1996), p.251-271, refs.26.
- Herle, I.; Gudehus, G.: Determination of parameters of a hypoplastic constitutive model from properties of grain assemblies; *Mechanics of Cohesive-Frictional Materials*, vol.4 (1999), p.461-486, refs.89.

Recommended for publication by Editorial board.

ФИЗИКО-ХИМИЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА НАСИПИЩА С ГЕОЛОГИЧНИ МАТЕРИАЛИ, ИЗГРАДЕНИ ПРИ ДОБИВ НА МЕДНА РУДА

Мартин Банов¹, Павел Павлов²

¹ *Институт по почвознание, агротехнологии и защита на растенията "Никола Пушкар", София*

² *Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", София*

РЕЗЮМЕ. Изследвани са отпадъчни насипища, формирани при открит добив на медна руда от района на Еко-Медет. Получените резултати показват, че насипищата се характеризират с изключително ниско естествено плодородие. То се определя от едрочастичния състав на механичните фракции, ниското съдържание на органично вещество и на хранителни елементи за растенията и силно киселата реакция на средата (рН във вода), съчетано с присъствие на сулфидсъдържащи минерали. Наличието на токсични количества мед и цинк поставя ограничения по отношение използването на терените за отглеждане на фуражна и културна растителност без предварителна мелиорация. Предложени са групи от мероприятия, които в максимална степен ще преустановят вредното въздействие върху околната среда и населението и ще позволят да се възстанови плодородието на нарушените терени, и да се подобри ландшафта на местността.

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF DUMPS, BUILT DURING EXCAVATION OF COPPER MINING

Martin Banov¹, Pavel Pavlov²

¹ *N. Poushkarov Institute of Soil Science, Agrotechnologies and Plant Protection, Sofia*

² *University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", Sofia*

ABSTRACT. Dumps built with geological materials obtained in open pit mining of copper ore from the area of Eco-Medet have been examined. The obtained results show that the dumps are characterized by extremely low natural fertility. It is determined by the fractions of mechanical composition, low content of organic matter and nutrients for plants and highly acidic medium reaction (pH in water), combined with the presence of minerals which contain sulfur. The presence of toxic amounts of copper and zinc puts restrictions on the use of land for growing feed and cultural vegetation without prior reclamation. Have been proposed groups of activities that in maximum will stop harmful effects on the environment and the population and will allow to restore the fertility of the damaged areas and improve the landscape of the area.

Key words: geological material, disturbed land, surface mining, biological regeneration, land reclamation.

Увод

Добивът на медна руда е съпроводен с нарушаване на околната среда и замърсяване на почвите, водите и въздуха. При иземването на откритката, на рудното тяло се изграждат така наречените външни насипища, които заемат големи площи и изцяло променят ландшафта на местността, в която се провеждат минно-добивните работи. Депонираната откритка много често е са токсична за отглеждане на културна растителност без предварителното им мелиориране (Желева, Е. и др., 1998).

Съдържащите се в геологичните субстрати пиритни минерали се окисляват при дренирането на дъждовните води през тялото на насипищата и това води до окисляване на повърхностните и подпочвени води, и до замърсяването им с големи количества тежки метали.

Находищата на медна руда обикновено са разположени в планински територии, където възможностите за възстановяване (рекултивация) на нарушените терени са силно ограничени и е необходимо

прецизиране на екологичните мероприятия, на базата на подробно предварително проучване.

Материал и методи

За обект на изследване послужи територията на Северозападното и Северно насипища, изградени при добива на медна руда в района на Еко-Медет. Рудникът е разположен на около 15 km северно от гр. Панагюрище, на територията на Средна гора. Релефът в района на обекта е средно-планински със стръмни склонове до 45°. Надморската височина е около 900 - 1300 m.

Годишният ход на валежите има подчертан континентален характер. Пролетните и летни валежи са от порядъка на 155 - 178 (196) mm. Тяхното значително количество, съчетано с по-ниските температури определят относително слабите летни засушавания, характерни за района. Средно годишната сума на валежите се изменя от 606 (607) mm до 588 mm.

Преобладаващите ветрове са западни и северозападни, със средна скорост до 10 m/s.

За установяване на физичните и химични характеристики на субстратите, изграждащи насипищата в района на Еко-Медет са взети проби от повърхността им на дълбочина 0 - 25 cm - коренообитаемия слой за растенията. Всяка проба е смес от 9 единични проби, взети равномерно в центъра и по периметъра на кръг с диаметър 5 m. Събраните проби се анализират по отношение на следните показатели:

- разпределение на механичните фракции (Качинский, 1958);
- общо количество карбонати (Аринушкина, 1970);
- съдържание на общ въглерод (Пономарьова и др., 1975);
- общи форми на азот и фосфор (Урумова, 1974);
- реакция на средата (рН във вода) (Аринушкина, 1970);
- общо количество микроелементи (Аринушкина, 1970).

Резултати и обсъждане

Получените аналитични резултати показват, че геологичните материали (субстрати), от които са изградени Северозападното и Северно насипища се характеризират със следните физични и химични показатели (табл. 1, 2 и 3).

По отношение разпределението на механичните фракции изследваните материали се отличават с високо съдържание на скелет /частици, по-големи от 1 mm/, което при повечето изследвани проби е над 35 - 40% (табл.1). Количеството на физичната глина (частици < 0.01 mm) е малко и варира до 10 - 12%. Колоидната фракция (частици < 0.001 mm) е в рамките на 1.7 - 8.4%. Важна особеност е високото съдържание на пясъкливи фракции (табл.1). Грубомеханичният състав на минералната маса в изследваните материали е предпоставка за ниското им естествено плодородие, свързано с влошени физични и водно-физични свойства.

При полското проучване на обекта бе установено, че голяма част от територията на двете насипища е покрита с едри скални късове (до 1 - 2 m в диаметър), което се явява допълнително затруднение при провеждането на рекултивационните мероприятия.

Съдържанието на общ въглерод класифицира изследваните материали като незапасени с органично вещество - хумус (табл.2). Съответстващо на ниското количество органично вещество са и ниските стойности на усвоимите хранителни елементи за растенията - азот и фосфор (табл.2).

Киселинността на средата, като един от най-важните фактори, определящ характера на изветрителните и почвообразователни процеси показва следните тенденции. Изследваните проби от територията на обекта се характеризират със стойности на рН в границите на киселите значения - рН във вода се изменя от 2.9 до 4.8 (табл.2). Ниското рН е резултат от състава на геологичните субстрати, които поради съдържанието си на сулфидни минерали довеждат до допълнително окисляване на средата. Изнесени на повърхността те се окисляват изключително интензивно, при което се

образува сярна киселина. Окислението на сулфидните минерали се съпровожда от закономерен и непрекъснат ръст на окислително-редукционния потенциал, увеличаване на активната и обменна киселинност и повишаване концентрацията на водоразтворимите соли. Ниските стойности на показателя създават условия за наличие на окисни и хидроокисни форми на тежки метали, които попадат в почвения разтвор и са токсични за растенията (Маринкина, 1999).

Тази подчертано агресивна среда обуславя протичането на редица деградационни процеси, забавя естественото самовъзстановяване на териториите, което ги превръща в активен източник на водна и ветрова ерозия (Маринкина, 1999).

При определяне на екологичните характеристики на изследваните проби е използвана нормативната база за допустимо съдържание на цинк, мед, никел, олово и кадмий при съответно рН на средата (Наредба № 3 за норми относно допустимото съдържание на вредни вещества в почвата; Наредба за допълнение на Наредба № 3 от 1979 г. за норми относно допустимото съдържание на вредни вещества в почвата). Изследванията показват, че територията на насипищата се характеризира с наличие на токсични количества мед и цинк в депонираната откритка (табл.3). При определяне степента на замърсеност с тежки метали е използвана следната скала, съобразно пределно допустимите концентрации (ГДК) (Инструкция за определяне на зида и степента на замърсяването...1994):

- незамърсени - ≤ 1.0 ГДК;
- слабо замърсени - от 1.1 до 2.0 ГДК;
- средно замърсени - от 2.1 до 3.0 ГДК;
- силно замърсени - от 3.1 до 5.0 ГДК;
- опасно замърсени - > 5.0 ГДК.

Получените аналитични данни свидетелстват за силна до опасна замърсеност с цинк и опасна замърсеност с мед. По отношение на другите изследвани елементи обекта е незамърсен.

На територията на депото не се наблюдават само-заселили се растителни видове, което е допълнително доказателство за изключително неблагоприятните физико-химични условия на средата. Установени са само отделни растения от вида *Betula Verrucosa* (Бреза), които се наблюдават на равните повърхности на Северозападното насипище.

Киселите условия на средата, съчетани с повишеното съдържание на тежки метали и наличието на пиритни минерали в депонираната откритка предизвиква вкисляване и замърсяване на дъждовните води, които дренират през тялото на насипищата. Попадайки в руслото на р. Медетска, която преминава през територията на насипищата, те представляват определена опасност за околната среда и здравето на хората и животните.

Заклучение

Проведеното изследване показва, че насипищата от района на Еко-Медет, изградени от геоложки материали, получени при открит добив на медна руда, се характеризират с изключително ниско естествено плодородие. То се определя от едрочастичния състав на механичните фракции, ниското съдържание на органично вещество и на хранителни елементи за растенията и силно киселата реакция на средата (рН във вода), съчетано с присъствие на сулфидсъдържащи минерали. Наличието на токсични количества мед и цинк поставя ограничения по отношение използването на територията за отглеждане на фуражна и културна растителност без предварителна мелиорация.

На основание на гореизложеното предлагаме при рекултивацията на обекта да се обърне внимание на следните мероприятия, които ще минимизират вредното въздействие върху околната среда и населението, и ще позволят да се възстанови плодородието на нарушените терени, и да се подобри ландшафта на местността.

1. Подравняване повърхността на насипищата и преоткосиране на склоновете.

2. Насипване на геоложки структури с подходящи физико-химични свойства.

3. Мелиориране повърхността на насипищата чрез внасяне на варови материали и оборска тор.

4. Противоерозионно укрепване на склоновете на насипищата.

5. Залесяване или затревяване повърхността на насипищата. Да се използват подходящи растителни видове, устойчиви на киселите условия на средата.

6. Изграждане на система от съоръжения за управление на повърхностните води и отвеждането им в естествената хидрографска мрежа. Намаление на количеството на дренажите през тялото на насипищата дъждовни води.

Литература

Аринушкина, Е.В. 1970. Руководство по химическому анализу почв, М.

Желева, Е., М. Нусторова и др. 1998. Изследвания върху свойствата на насипните материали от нарушени терени при добив на руди за цветни метали във връзка с лесобиологичната им рекултивация. Сборник научни доклади от Юбилейна научна конференция "70 години Институт за гората", БАН, София.

Инструкция за определяне на вида и степента на замърсяването на земеделските земи по землища и режима на тяхното ползване. 1994. Бюлетин № 27 на Министерство на земеделието.

Качинский, Н. 1958. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения, М.

Маринкина, В. 1999. Проучване и възможности за рекултивация на сулфидсъдържащи материали, получени при открит въгледобив. Дисертация, С.

Пономарьова, В., Т. Плотникова. 1975. Методические указания по определению содержания и состава гумуса в почвах (минеральных и торфяных), Ленинград.

Урумова А. 1974. Метод за разлагане на пробите при определяне на общ азот и общ фосфор в почвата, сп. Почвознание и агрохимия, кн.5.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. „Подземно строителство“.

Таблица 1. Механичен състав на проби от района на Еко-Медет

| Пластове и дълбоч. на пробата | Загуба от обраб. със HCl | Размер на частиците в mm | | | | | | | |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|----------|-------------|-------------|--------------|---------------|-------------|------------|
| | | сума >1 | 1 - 0,25 | 0,25 - 0,05 | 0,05 - 0,01 | 0,01 - 0,005 | 0,005 - 0,001 | сума <0,001 | сума <0,01 |
| Северозападно насипище | | | | | | | | | |
| 1. 0 - 25 | - | 38,5 | 23,3 | 16,5 | 11,4 | 2,4 | 3,6 | 4,3 | 10,3 |
| 2. 0 - 25 | - | 51,3 | 28,5 | 6,8 | 4,9 | 1,7 | 1,7 | 5,1 | 8,5 |
| 3. 0 - 25 | - | 27,6 | 38,2 | 12,7 | 8,7 | 3,1 | 5,9 | 3,8 | 12,8 |
| 4. 0 - 25 | - | 47,9 | 30,8 | 7,8 | 6,7 | 1,3 | 1,8 | 3,7 | 6,8 |
| 5. 0 - 25 | - | 13,7 | 37,1 | 18,3 | 10,3 | 6,4 | 7,0 | 7,2 | 20,6 |
| 6. 0 - 25 | - | 48,2 | 29,2 | 6,5 | 8,1 | 1,7 | 2,5 | 3,8 | 8,0 |
| 7. 0 - 25 | - | 29,6 | 33,9 | 14,8 | 7,1 | 4,0 | 4,2 | 6,4 | 14,6 |
| 8. 0 - 25 | - | 60,6 | 22,6 | 7,4 | 2,7 | 1,5 | 2,1 | 3,1 | 6,7 |
| 9. 0 - 25 | - | 38,1 | 31,4 | 10,6 | 7,4 | 1,7 | 3,6 | 7,2 | 12,5 |
| 10. 0 - 25 | - | 54,3 | 22,6 | 6,1 | 8,3 | 2,1 | 3,4 | 3,4 | 8,7 |
| 11. 0 - 25 | - | 46,8 | 30,5 | 9,7 | 6,4 | 1,4 | 2,7 | 2,5 | 6,6 |
| 12. 0 - 25 | - | 38,5 | 32,7 | 9,9 | 7,6 | 1,9 | 3,6 | 5,8 | 11,3 |
| 13. 0 - 25 | - | 52,2 | 24,2 | 7,3 | 6,9 | 1,3 | 3,5 | 4,6 | 9,4 |
| 14. 0 - 25 | - | 43,6 | 29,8 | 10,8 | 8,2 | 1,8 | 2,1 | 3,7 | 7,6 |
| 15. 0 - 25 | - | 25,6 | 38,7 | 13,7 | 8,6 | 4,4 | 2,7 | 6,3 | 13,4 |
| 16. 0 - 25 | - | 32,8 | 38,8 | 12,3 | 5,6 | 3,4 | 2,5 | 4,6 | 10,5 |
| Северно насипище | | | | | | | | | |
| 1. 0 - 25 | - | 37,4 | 40,4 | 6,8 | 6,9 | 3,3 | 2,4 | 2,8 | 8,5 |
| 2. 0 - 25 | - | 50,2 | 26,4 | 12,2 | 6,1 | 1,4 | 1,3 | 2,4 | 5,1 |
| 3. 0 - 25 | - | 37,9 | 34,4 | 10,0 | 6,9 | 3,0 | 3,1 | 4,7 | 10,8 |
| 4. 0 - 25 | - | 8,6 | 48,8 | 16,3 | 10,3 | 3,8 | 4,8 | 7,4 | 16,0 |
| 5. 0 - 25 | - | 48,0 | 45,0 | 1,6 | 1,7 | 1,2 | 0,6 | 1,9 | 3,7 |
| 6. 0 - 25 | - | 36,1 | 27,2 | 9,8 | 6,4 | 5,7 | 6,4 | 8,4 | 20,5 |
| 7. 0 - 25 | - | 29,7 | 23,9 | 17,6 | 11,9 | 5,4 | 5,1 | 6,4 | 16,9 |
| 8. 0 - 25 | - | 40,2 | 31,9 | 9,0 | 6,3 | 4,4 | 3,2 | 5,0 | 12,6 |
| 9. 0 - 25 | - | 46,1 | 31,2 | 11,4 | 2,9 | 1,4 | 2,7 | 4,3 | 8,4 |
| 10. 0 - 25 | - | 50,2 | 33,3 | 9,6 | 3,5 | 0,4 | 0,6 | 2,4 | 3,4 |
| 11. 0 - 25 | - | 44,9 | 28,3 | 13,1 | 6,5 | 2,1 | 1,3 | 3,8 | 7,2 |
| 12. 0 - 25 | - | 40,1 | 32,5 | 10,1 | 5,9 | 3,7 | 2,9 | 4,8 | 11,4 |
| 13. 0 - 25 | - | 56,6 | 22,2 | 8,2 | 5,7 | 1,9 | 2,2 | 3,2 | 7,3 |
| 14. 0 - 25 | - | 31,4 | 35,1 | 10,7 | 11,1 | 1,8 | 4,4 | 5,5 | 11,7 |
| 15. 0 - 25 | - | 32,0 | 33,7 | 16,3 | 7,5 | 3,4 | 2,3 | 4,8 | 10,5 |
| 16. 0 - 25 | - | 33,9 | 21,5 | 12,3 | 9,7 | 6,8 | 8,3 | 7,5 | 22,6 |
| 17. 0 - 25 | - | 55,4 | 24,2 | 7,6 | 4,3 | 2,8 | 2,4 | 3,3 | 8,5 |
| 18. 0 - 25 | - | 33,6 | 34,3 | 12,7 | 6,5 | 5,4 | 2,6 | 4,9 | 12,9 |
| 19. 0 - 25 | - | 38,9 | 31,4 | 13,1 | 7,8 | 2,4 | 2,1 | 4,3 | 8,8 |
| 20. 0 - 25 | - | 44,2 | 31,2 | 11,3 | 5,7 | 3,5 | 1,8 | 2,3 | 7,6 |
| 21. 0 - 25 | - | 35,3 | 40,9 | 10,0 | 4,7 | 3,9 | 2,6 | 2,6 | 9,1 |
| 22. 0 - 25 | - | 22,6 | 43,3 | 15,1 | 5,8 | 4,1 | 3,3 | 5,8 | 13,2 |

Таблица 2. Химични свойства на проби от района на Еко-Медет

| Пластове и дълбоч. на пробата | Хигроско-пична влага | Общ С | рН във вода | Карбонати | Общ азот | Общ фосфор |
|-------------------------------|----------------------|-------|-------------|-----------|----------|------------|
| /cm/ | /%/ | /%/ | | /%/ | /%/ | /%/ |
| Северозападно насипище | | | | | | |
| 1. 0 - 25 | 3,15 | 0,12 | 4,1 | 0,27 | 0,017 | 0,135 |
| 2. 0 - 25 | 4,26 | 0,20 | 3,9 | 0,39 | 0,019 | 0,147 |
| 3. 0 - 25 | 3,52 | 0,10 | 4,2 | 0,45 | 0,009 | 0,162 |
| 4. 0 - 25 | 2,0 | 0,24 | 4,0 | 0,35 | 0,027 | 0,115 |
| 5. 0 - 25 | 3,24 | 0,37 | 3,8 | 0,42 | 0,027 | 0,169 |
| 6. 0 - 25 | 4,21 | 0,30 | 3,9 | 0,32 | 0,025 | 0,145 |
| 7. 0 - 25 | 4,32 | 0,49 | 4,0 | 0,42 | 0,019 | 0,185 |
| 8. 0 - 25 | 3,55 | 0,09 | 3,5 | 0,21 | 0,035 | 0,123 |
| 9. 0 - 25 | 2,15 | 0,12 | 3,7 | 0,32 | 0,023 | 0,163 |
| 10. 0 - 25 | 2,68 | 0,21 | 4,1 | 0,27 | 0,018 | 0,142 |
| 11. 0 - 25 | 3,11 | 0,14 | 4,0 | 0,28 | 0,009 | 0,190 |
| 12. 0 - 25 | 3,62 | 0,30 | 3,9 | 0,35 | 0,026 | 0,172 |
| 13. 0 - 25 | 5,12 | 0,26 | 4,3 | 0,42 | 0,000 | 0,267 |
| 14. 0 - 25 | 2,67 | 0,32 | 4,1 | 0,26 | 0,032 | 0,092 |
| 15. 0 - 25 | 3,79 | 0,41 | 4,2 | 0,42 | 0,027 | 0,088 |
| 16. 0 - 25 | 4,17 | 0,13 | 3,8 | 0,38 | 0,023 | 0,146 |
| Северно насипище | | | | | | |
| 1. 0 - 25 | 2,17 | 0,68 | 3,2 | - | 0,019 | 0,263 |
| 2. 0 - 25 | 2,53 | 0,57 | 3,5 | - | 0,019 | 0,226 |
| 3. 0 - 25 | 1,58 | 0,44 | 3,1 | - | 0,027 | 0,093 |
| 4. 0 - 25 | 1,60 | 0,31 | 3,1 | - | 0,009 | 0,191 |
| 5. 0 - 25 | 4,78 | 0,16 | 4,8 | - | 0,009 | 0,065 |
| 6. 0 - 25 | 3,86 | 0,30 | 3,4 | - | 0,019 | 0,172 |
| 7. 0 - 25 | 4,18 | 0,15 | 2,9 | - | 0,009 | 0,090 |
| 8. 0 - 25 | 4,19 | 0,75 | 3,6 | - | 0,009 | 0,187 |
| 9. 0 - 25 | 2,65 | 0,22 | 3,3 | - | 0,009 | 0,119 |
| 10. 0 - 25 | 0,97 | 0,60 | 4,8 | - | 0,009 | 0,140 |
| 11. 0 - 25 | 2,17 | 0,25 | 4,2 | - | 0,018 | 0,187 |
| 12. 0 - 25 | 3,24 | 0,13 | 4,3 | - | 0,011 | 0,173 |
| 13. 0 - 25 | 1,76 | 0,63 | 4,6 | - | 0,022 | 0,175 |
| 14. 0 - 25 | 1,62 | 0,90 | 5,2 | - | 0,019 | 0,181 |
| 15. 0 - 25 | 2,00 | 0,54 | 3,6 | - | 0,009 | 0,135 |
| 16. 0 - 25 | 2,53 | 0,42 | 4,1 | - | 0,019 | 0,236 |
| 17. 0 - 25 | 3,05 | 0,41 | 3,7 | - | 0,000 | 0,192 |
| 18. 0 - 25 | 3,40 | 0,32 | 3,0 | - | 0,019 | 0,156 |
| 19. 0 - 25 | 2,84 | 0,40 | 5,4 | - | 0,009 | 0,131 |
| 20. 0 - 25 | 3,82 | 0,51 | 3,2 | - | 0,015 | 0,095 |
| 21. 0 - 25 | 2,55 | 0,76 | 3,4 | - | 0,022 | 0,095 |
| 22. 0 - 25 | 3,48 | 0,73 | 3,1 | - | 0,009 | 0,222 |

Таблица 3. Екологична характеристика на проби от района на Еко-Медет

| Пластове и дълбоч. на пробата /cm/ | рН във вода | Превिшение спрямо ПДК в съдържанието на микроелементи | | | | |
|------------------------------------|-------------|---|----------|----------|----------|----------|
| | | Zn mg/kg | Cu mg/kg | Ni mg/kg | Pb mg/kg | Cd mg/kg |
| Северозападно насипище | | | | | | |
| 1. 0 - 25 | 4,1 | 3,2 | 15,6 | - | 0,3 | - |
| 2. 0 - 25 | 3,9 | 4,0 | 24,0 | 0,3 | 0,3 | - |
| 3. 0 - 25 | 4,2 | 4,5 | 17,1 | - | 0,2 | - |
| 4. 0 - 25 | 4,0 | 4,5 | 29,2 | 0,4 | 0,3 | - |
| 5. 0 - 25 | 3,8 | 6,9 | 13,9 | - | 0,5 | - |
| 6. 0 - 25 | 3,9 | 5,2 | 28,3 | 0,3 | 0,4 | - |
| 7. 0 - 25 | 4,0 | 4,8 | 33,9 | - | 0,4 | - |
| 8. 0 - 25 | 3,5 | 7,4 | 14,2 | 0,2 | 0,3 | - |
| 9. 0 - 25 | 3,7 | 8,5 | 18,6 | 0,3 | 0,7 | - |
| 10. 0 - 25 | 4,1 | 3,9 | 20,3 | - | 0,3 | - |
| 11. 0 - 25 | 4,0 | 5,1 | 13,9 | - | 1,0 | - |
| 12. 0 - 25 | 3,9 | 6,0 | 26,8 | 0,3 | 0,5 | - |
| 13. 0 - 25 | 4,3 | 3,5 | 13,5 | 0,3 | 0,3 | - |
| 14. 0 - 25 | 4,1 | 4,3 | 23,0 | 0,2 | 0,5 | - |
| 15. 0 - 25 | 4,2 | 3,7 | 23,9 | 0,3 | 0,3 | - |
| 16. 0 - 25 | 3,8 | 6,3 | 23,9 | 0,4 | 0,6 | - |
| Северно насипище | | | | | | |
| 1. 0 - 25 | 3,2 | 6,2 | 43,2 | - | 1,9 | - |
| 2. 0 - 25 | 3,5 | 7,8 | 40,0 | - | 1,1 | - |
| 3. 0 - 25 | 3,1 | 5,2 | 11,5 | - | 1,3 | - |
| 4. 0 - 25 | 3,1 | 6,6 | 50,8 | - | 0,6 | - |
| 5. 0 - 25 | 4,8 | 1,3 | 3,6 | 0,3 | 0,8 | - |
| 6. 0 - 25 | 3,4 | 6,1 | 18,8 | 0,2 | 3,0 | - |
| 7. 0 - 25 | 2,9 | 7,8 | 7,2 | - | 0,8 | - |
| 8. 0 - 25 | 3,6 | 3,4 | 33,0 | 0,1 | 0,8 | - |
| 9. 0 - 25 | 3,3 | 5,0 | 12,5 | 0,1 | 0,7 | - |
| 10. 0 - 25 | 4,8 | 2,0 | 14,2 | 0,3 | 0,3 | - |
| 11. 0 - 25 | 4,2 | 3,4 | 16,0 | - | 0,6 | - |
| 12. 0 - 25 | 4,3 | 3,0 | 19,7 | 0,1 | 0,8 | - |
| 13. 0 - 25 | 4,6 | 3,2 | 29,2 | 0,2 | 0,6 | - |
| 14. 0 - 25 | 5,2 | 2,1 | 11,3 | 0,2 | 0,5 | - |
| 15. 0 - 25 | 3,6 | 5,5 | 44,0 | 0,1 | 0,9 | - |
| 16. 0 - 25 | 4,1 | 2,9 | 22,0 | - | 2,1 | - |
| 17. 0 - 25 | 3,7 | 4,9 | 31,8 | - | 1,1 | - |
| 18. 0 - 25 | 3,0 | 3,3 | 23,2 | 0,4 | 0,8 | - |
| 19. 0 - 25 | 5,4 | 1,6 | 8,3 | 0,2 | 0,1 | - |
| 20. 0 - 25 | 3,2 | 6,6 | 35,8 | 0,3 | 1,2 | - |
| 21. 0 - 25 | 3,4 | 6,1 | 26,1 | - | 1,2 | - |
| 22. 0 - 25 | 3,1 | 7,1 | 9,5 | - | 1,7 | - |

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ГЕОЛОЖКИ МАТЕРИАЛИ ЗА ЦЕЛИТЕ НА РЕКУЛТИВАЦИЯТА

Павел Павлов¹, Мартин Банов², Детлев Тондера³

¹ Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", София

² Институт по почвознание, агротехнологии и защита на растенията "Никола Пушкарров", София

³ TU – Минна академия, Фрайберг, Германия

РЕЗЮМЕ. Изследвани са геоложки и почвени материали от депо за складиране на хумусни и почвени материали на територията на летище София; насипи и почвени материали, депонирани при изграждането на строителни обекти на територията на гр. София и такива, насипани на депото за твърди отпадъци – с. Яна. В резултат от проведени теренни проучвания и получени аналитични резултати е установено, че изследваните почвени и земни насипи се характеризират с липса на токсични съдържания тежки метали и радионуклиди. Доказано е, че материалите са подходящи за извършване на техническа и биологична рекултивация. Препоръчва се подобряване на водно-физичните и биопродуктивните качества на повърхностния слой, чрез внасяне на минерални, органични торове или подходящи субстрати.

SURVEY OF GEOLOGICAL MATERIALS FOR THE PURPOSE OF RECLAMATION

Pavel Pavlov¹, Martin Banov², Detlev Tondera³

¹ University of Mining and Geology "S. Ivan Rilski", Sofia

² N. Poushkarov Institute of Soil Science, Agrotechnologies and Plant Protection, Sofia

³ TU – Bergakademie, Freiberg, Germany

ABSTRACT. Geological and soil materials from a depot for humus and soil materials in the airport, geological and soil materials collected at building construction sites on the territory of Sofia and those deposited on the site for solid waste (territory of Yana village) have been studied. As the result of the field research and obtained analytical results it was found that the test soil and geological materials are characterized by the absence of toxic heavy metal content and radionuclides. It has been shown that the materials are suitable for technical and biological reclamation. It has been recommended to improve the water-physical and fertility qualities of the surface layer by the using of mineral or organic fertilizers suitable substrates.

Key words: geological material, disturbed land, surface mining, biological regeneration, land reclamation.

Увод

Оценяването на пригодността за рекултивация на разнообразните по състав и свойства, вторично отложени материали е сред актуалните и значими проблеми в областта на възстановяването, на нарушени земи. В най-общ аспект, оценката показва вариантите за поддръждане на геоложките материали при изпълнението на техническия етап на рекултивация.

Селективният подход при изграждането на рекултивирани земи е възможност за подобряване на техните характеристики и свойства и за намаляване разходите за рекултивация. Същевременно се избягва опасността от насипване на материали с токсични или неблагоприятни свойства в повърхностната част на насипищата. Тъй като този подход рядко намира приложение в практиката, рекултивирани терени се характеризират със силно хетерогенен състав, който затруднява разработването и провеждането на мероприятия за повишаване на тяхната продуктивност.

Изследването на различните депонирани материали има за задача да се установят най-подходящите по физични и химични свойства субстрати, с които може да се осъществява рекултивацията.

Материал и методи

Изследвани са геоложки и почвени материали от следните обекти:

1. Депо за складиране на хумусни и почвени материали на територията на летище, гр. София.
2. Почвени материали, събрани при изграждането на строителни обекти на територията на гр. София.
3. Депонирани на насипищата за твърди отпадъци – с. Яна глини и почвени материали.

От описаните обекти са взети проби, които са анализирани по отношение на следните показатели:

- разпределение на механичните фракции (Качинский, 1958);
- съдържание на хранителни елементи за растенията – азот фосфор и калий (Bremner, 1965; Урумова, 1974; Иванов, П., 1984);
- съдържание на органично вещество (хумус) (Пономарьова, Плотнокова, 1975);
- реакция на средата (рН във вода и калиев хлорид) (Аринушкина, 1970);
- общо количество карбонати (Виленский, 1945; Николаев, 1962);
- съдържание на тежки метали – Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni и Cr (ISO 114 66: 1995).

Получените аналитични резултати са посочени в таблици №№ 1, 2 и 3.

На осреднени проби от отделните обекти беше извършено изпитване по отношение на широк набор от радиометрични показатели.

Резултати

Изследваните материали не могат точно да бъдат причислени към определени почвени таксономични единици, поради антропогенното въздействие върху тях и същественото нарушение на естествените им механични, физични и химични свойства. Районът на разпространение е в интензивно развита промишлена зона, което налага да се извърши комплексна оценка на тяхните характеристики и свойства.

Представените в Таблица 1 данни показват, че по механичен състав отделните изследвани материали се характеризират с вариращи резултати, което потвърждава факта за силно антропогенно въздействие върху тях. Установяват се четири групи материали по отношение разпределението на механичните фракции. Първата група е представена от пробите на летище София, които се отличават със съдържание на физична глина, предимно с каолинов състав, в границите от 24.9% до 32.7%. Това ги приобщава към леко до средно пясъчливо-глинести почви. Почвените материали, събрани при изграждането на строителни обекти на територията на гр. София се групират в две категории – рохкав пясък, при който преобладават фракциите на едрия и дребен пясък, а съдържанието на физична глина е около 3-4% (проби 5 и 6) и материали, отличаващи се със сравнително равномерно разпределени пясъчливи и прахови фракции,

при които съдържанието на физична глина е около 21% (проби 7 и 8).

Пробите от депото за твърди отпадъци – с. Яна - геологични и почвени материали са със силно вариращо съдържание на физична глина - от 25.2% до 55.2%, което е резултат от различния произход и време на депониране. Резултатите от направените агрохимични и химични анализи на пробите (Таблица 2) показват, че те могат да се разделят на три основни групи със следните свойства:

1. Почвената реакция на пробите от депото на летище София е слабо алкална. Съдържанието на органично вещество (хумус) определя изследваните материали като слабо запасени. Количеството на основните биогенни елементи е небалансирано, като за фосфора и азота е в ниската, а за калия – в много добрата степен на запасеност.

2. Геологичните и почвени материали, събрани при изграждането на строителни обекти на територията на гр. София се отличават с ясно изразена алкална реакция и бедно съдържание на органика. Фосфорът и азота почти отсъстват, а съдържанието на калия е в долната граница на средната запасеност.

3. Алкална реакция имат и пробите от материалите, депонирани на табана за твърди отпадъци – с.Яна. Съдържанието на органично вещество ги поставя в категорията на слабохумусните. Азотът е в ниска степен на запасеност, фосфора и калия в добра и много добра.

Аналитичните резултати за съдържание на тежки метали (таблица 3) в изследваните почви и геологични материали са оценени съгласно изискванията на Наредба №3 за норми за допустимо съдържание на вредни вещества в почвата и допълнението към нея. Като се вземе предвид, че почвената реакция във водна суспензия на пробите е > 7.00, то количеството на тежки метали е под приетите граници за пределно допустими концентрации (ПДК).

Таблица 1. Разпределение на механичните фракции в % към въздушно сухо състояние в изследваните геологични и почвени материали

| № | Проба | Хигр. влага % | Размери на частиците в mm | | | | | | | |
|----|-----------------------------|---------------|---------------------------|---------|------------|------------|-------------|--------------|--------|------------|
| | | | Сума > 1 | 1- 0.25 | 0.25- 0.05 | 0.05- 0.01 | 0.01- 0.005 | 0.005- 0.001 | <0.001 | Сума <0.01 |
| 1. | Депото на летище – гр.София | 4,02 | 12,6 | 20,0 | 21,4 | 13,6 | 12,2 | 7,5 | 13,0 | 32,7 |
| 2. | Депото на летище – гр.София | 3,08 | 10,4 | 17,1 | 19,6 | 27,9 | 5,1 | 4,7 | 15,2 | 25,0 |
| 3. | Депото на летище – гр.София | 3,53 | 9,3 | 18,4 | 19,2 | 27,6 | 5,6 | 4,9 | 14,9 | 25,4 |
| 4. | Депото на летище – гр.София | 3,98 | 9,5 | 18,9 | 18,9 | 26,8 | 6,3 | 5,1 | 13,5 | 24,9 |
| 5. | Геол. матер. – гр. София | 1,41 | 0,5 | 57,4 | 34,8 | 3,9 | 1,0 | 1,5 | 0,9 | 3,4 |
| 6. | Геол. матер. – гр. София | 1,39 | 0,7 | 55,3 | 36,7 | 3,8 | 1,2 | 1,4 | 1,4 | 4,0 |
| 7. | Геол. матер. – гр. София | 4,43 | 2,4 | 20,4 | 39,2 | 16,6 | 12,4 | 5,0 | 4,0 | 21,4 |
| 8. | Геол. матер. – гр. София | 3,23 | 2,0 | 19,9 | 40,1 | 16,1 | 12,0 | 5,4 | 4,3 | 21,7 |

| | | | | | | | | | | |
|-----|--|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|
| 9. | Депонирани на насипище геол. материали | 3,12 | 9,4 | 18,1 | 19,6 | 27,9 | 5,2 | 4,9 | 15,1 | 25,2 |
| 10. | Депонирани на насипище геол. материали | 4,10 | 22,6 | 31,0 | 0,4 | 13,6 | 12,5 | 7,2 | 12,7 | 32,4 |
| 11. | Депонирани на насипище геол. материали | 3,43 | 12,5 | 24,2 | 0,6 | 9,5 | 13,3 | 9,4 | 30,5 | 53,2 |
| 12. | Депонирани на насипище геол. материали | 2,51 | 18,1 | 39,7 | 3,3 | 7,3 | 11,1 | 4,3 | 16,2 | 31,6 |
| 13. | Депонирани на насипище геол. материали | 3,03 | 8,1 | 26,5 | 7,9 | 12,4 | 12,9 | 8,4 | 23,8 | 45,1 |
| 14. | Депонирани на насипище геол. материали | 3,84 | 5,8 | 20,7 | 5,7 | 12,6 | 16,3 | 7,0 | 31,9 | 55,2 |

Таблица 2. Агрехимични и химични показатели на изследваните геологични и почвени материали

| № | Проба | pH | | N-NH ₄ | N-NO ₃ | P ₂ O ₅ | K ₂ O | Карбонати % | Хумус % |
|-----|--|------------------|-----|-------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|-------------|---------|
| | | H ₂ O | KCL | mg/kg почва | | mg/100 g почва | | | |
| 1. | Депонирани на летище – гр.София | 7.5 | 6.9 | 6.99 | 4.33 | 4.8 | 20.6 | 0.0 | 1.32 |
| 2. | Депонирани на летище – гр.София | 7.4 | 6.7 | 5.72 | 4.21 | 5.1 | 21.6 | 0.0 | 1.40 |
| 3. | Депонирани на летище – гр.София | 7.5 | 6.8 | 6.54 | 5.30 | 5.5 | 19.6 | 0.0 | 1.27 |
| 4. | Депонирани на летище – гр.София | 7.5 | 6.8 | 6.20 | 4.65 | 5.1 | 20.6 | 0.0 | 1.30 |
| 5. | Геол. матер. – гр. София | 8.5 | 7.5 | 3.34 | 1.99 | 2.4 | 16.7 | 0.0 | 1.17 |
| 6. | Геол. матер. – гр. София | 8.4 | 7.5 | 3.21 | 2.25 | 2.1 | 15.6 | 0.0 | 1.20 |
| 7. | Геол. матер. – гр. София | 8.4 | 7.0 | 4.33 | 2.33 | 1.6 | 13.3 | 0.0 | 0.21 |
| 8. | Геол. матер. – гр. София | 8.5 | 7.3 | 3.53 | 2.36 | 1.1 | 12.6 | 0.0 | 0.19 |
| 9. | Депонирани на насипище геол. материали | 7.8 | 5.9 | 4.23 | 3.56 | 8.5 | 20.6 | 0.0 | 1.58 |
| 10. | Депонирани на насипище геол. материали | 8.7 | 7.3 | 5.99 | 4.99 | 25.3 | 23.1 | 0.0 | 2.16 |
| 11. | Депонирани на насипище геол. материали | 8.4 | 7.0 | 5.87 | 2.39 | 20.3 | 27.0 | 0.0 | 1.72 |
| 12. | Депонирани на насипище геол. материали | 7.9 | 6.1 | 4.33 | 3.56 | 8.5 | 20.6 | 0.0 | 1.54 |
| 13. | Депонирани на насипище геол. материали | 8.6 | 7.2 | 5.90 | 4.89 | 9.2 | 21.1 | 0.0 | 2.16 |
| 14. | Депонирани на насипище геол. материали | 7.6 | 7.0 | 4.33 | 1.66 | 18.9 | 23.8 | 0.0 | 1.32 |

Таблица 3. Съдържание на тежки метали в изследваните геологични и почвени материали

| № | Проба | Cu mg/kg | Zn mg/kg | Pb mg/kg | Cd mg/kg | Co mg/kg | Ni mg/kg | Cr mg/kg |
|-----|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1. | Депо на летище – гр.София | 19,8 | 38,0 | 13,8 | <0,50 | 9,00 | 14,3 | 17,8 |
| 2. | Депо на летище – гр.София | 17,6 | 36,0 | 11,3 | <0,50 | 9,20 | 15,1 | 16,3 |
| 3. | Депо на летище – гр.София | 18,9 | 37,5 | 12,6 | <0,50 | 8,90 | 15,3 | 18,2 |
| 4. | Депо на летище – гр.София | 19,2 | 38,1 | 14,2 | <0,50 | 9,20 | 16,5 | 17,6 |
| 5. | Геол. матер. – гр. София | 3,50 | 14,3 | <2,00 | <0,50 | <2,50 | 4,50 | 5,50 |
| 6. | Геол. матер. – гр. София | 2,60 | 13,3 | <2,00 | <0,50 | <2,50 | 3,60 | 6,10 |
| 7. | Геол. матер. – гр. София | 4,30 | 17,2 | <2,00 | <0,50 | <2,50 | 4,30 | 6,20 |
| 8. | Геол. матер. – гр. София | 3,40 | 15,1 | <2,00 | <0,50 | <2,50 | 4,20 | 5,60 |
| 9. | Депонирани на насипище геол. материали | 43,3 | 123 | 61,5 | <0,50 | 19,8 | 42,0 | 35,0 |
| 10. | Депонирани на насипище геол. материали | 25,5 | 46,0 | 7,75 | <0,50 | 8,50 | 10,0 | 15,8 |
| 11. | Депонирани на насипище геол. материали | 28,9 | 98,0 | 8,95 | <0,50 | 9,50 | 7,50 | 16,5 |
| 12. | Депонирани на насипище геол. материали | 33,1 | 83,5 | 7,65 | <0,50 | 8,50 | 7,50 | 14,7 |
| 13. | Депонирани на насипище геол. материали | 38,7 | 111 | 9,15 | <0,50 | 8,00 | 10,0 | 15,5 |
| 14. | Депонирани на насипище геол. материали | 41,5 | 105 | 8,25 | <0,50 | 8,50 | 9,50 | 14,5 |

Проведените изследвания за съдържание на радионуклиди показват отсъствие на токсични количества уран-235, уран-238, цезий-137, калий-40, актиний-228, бисмут-214 и олово-214 ("Основни норми за радиационна защита", 2001).

Направените изводи показват, че почвените и геологични материали и от трите обекта могат да се използват за целите на техническата рекултивация.

Заклучение

В резултат от проведените изследвания могат да се направят следните изводи и заключения:

1. Анализирани материалите от депото на територията на летище, гр. София, събраните при изграждането на строителни обекти на територията на гр. София и депонираните на депото за твърди отпадъци – с. Яна се характеризират с липса на токсични съдържания тежки метали и радионуклиди.

2. Изследваните материали са подходящи за извършване на техническа и биологична рекултивация на табана за твърди отпадъци – с. Яна при спазване на останалите изисквания, посочени в проекта.

3. Препоръчва се подобряване на водно-физичните и биопродуктивните качества на повърхностния слой, чрез внасяне на минерални, органични торове или подходящи субстрати.

Литература

- Аринушкина, Е.В. 1970. Руководство по химическому анализу почв.
- Виленский, Д. Г. 1945. Агрегация почв, ее территория и практическое приложение. Изд. АН. М-Л.
- Иванов, П., 1984. Нов ацетатно-лактатен метод за определяне на достъпните за растенията фосфор и калий в почвата. *Почвознание и Агрехимия*. кн. 4. с.88-98.
- "Инструкция за определяне на вида и степента на замърсяването на земеделските земи по землища и

- режима на тяхното използване". 1994. Приложение №2, към чл.6 ал.1 и ал.2., МЗ.
- Качинский, Н.А. 1958. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения.
- Наредба №26 за рекултивация на нарушени терени, подобряване на слабопродуктивни земи, отнемане и оползотворяване на хумусния пласт, обн., ДВ, бр. 89, от 22 октомври 1996 г., изм. и доп., ДВ, бр. 30, от 2002 г.
- Наредба № 3 за норми за допустимо съдържание на вредни вещества в почвата. Обн. ДВ., бр. 36 от 08.05.1979 г., Изм. ДВ., бр. 71 от 12.08.2008 г.
- Наредба за допълнение на Наредба №3 за норми, за допустимо съдържание на вредни вещества в почвата.
- Николаев, А. В. 1962. Рациональный метод определения микроагрегатного состава почв. "Сельское хозяйство Таджикистана".
- Пономарьова В. В., Т. А. Плотникова. 1975. Методические указания по определению содержания и состава гумуса в почвах (минеральных и торфяных).
- Урмова А. 1974. Метод за разлагане на пробите при определяне на общ азот и общ фосфор в почвата, сп. Почвознание и агрохимия, кн.5.
- Bremner, J. M. 1965. Inorganic Forms of Nitrogen. In: C. A. Black et al., (Eds.). Methods of Soil Analyses. Part 2: Chemical and Microbiological Properties. № 9, Agronomy. American Society of Agronomy Inc. Madison, Wisconsin, USA. p. 1179-1237.
- ISO 114 66: 1995. Extraction of trace elements soluble in aqua regia.
- "Основни норми за радиационна защита" (ОНРЗ - 2000) на КИАЕМЦ, утвърдени с Постановление № 5 на МС на Република България от 10.01. 2001 г., обн. ДВ, бр. 5 от 2001 г.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. „Подземно строителство“.

О КОЛЬСКОМ МЕЖДУНАРОДНОМ КЛАСТЕРЕ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАЩЕНИЯ С ВЫСОКОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ И ОТРАБОТАВШИМ ЯДЕРНЫМ ТОПЛИВОМ

Самаров В.Н.¹, Непомнящий В.З.², Комлева Е.В.³

^{1,2} Фирма «Лаборатория Новых Технологий», Москва, Россия - Калифорния, США

³ Институт философии и политологии, Технический университет, Дортмунд, Германия

АННОТАЦИЯ. С учетом разностороннего авторского профессионального опыта и других опубликованных материалов, разработана Концепция достаточно полного и завершенного международного цикла технологий обращения с наиболее опасными радиоактивными материалами (от их кондиционирования до долговременного хранения/захоронения). Кратко приведены идейная база, а также основные положения Концепции, предусматривающие реализацию в рамках некоего международного консорциума на территории, прежде всего, Кольского полуострова.

Ключевые слова: ядерная энергия, ядерные отходы, отработавшее ядерное топливо, горячее изостатическое прессование, международные хранилища, геологические и горные технологии, никель, Печенга, Росатом, Россия

ABOUT THE KOLA INTERNATIONAL CLUSTER OF TECHNOLOGIES FOR THE MANAGEMENT OF HIGH-LEVEL RADIOACTIVE WASTE AND SPENT NUCLEAR FUEL

Victor Samarov¹, Vitaly Nepomnutshy², Elena Komleva³

^{1,2} LNT PM Inc., Garden Grove, CA

³ Institute for Philosophy and Political Science, TU Dortmund University, Germany

ABSTRACT. Based on the multi-faceted professional authors' experience as well as other publications, there was developed a Concept of a rather complete international cycle of technologies to handle the most dangerous kinds of radioactive materials (from their conditioning up to the long-term storage/ burial). This paper briefly gives a platform as well as basic framework of the Concept to be realized by an international consortium primarily on the territory of the Kola peninsula.

Key words: nuclear energy, nuclear waste, spent nuclear fuel, hot isostatic pressing, international depositories, geological and mining technologies, nickel, Pechenga, Rosatom, Russia

*Ты никогда не решишь проблему, если будешь думать
так же, как те, кто её создал.
(А. Эйнштейн)*

Введение

Первичные ядерные материалы, военного и невоенного назначения, обязаны своим появлением четкой мотивации и конкретным важнейшим государственным задачам, имеют конкретное национальное/корпоративное происхождение и конкретного национального владельца. За рамками срока использования по первоначальному жизненно важному назначению дальнейшая судьба большинства из них либо даже концептуально не была своевременно определена, либо постоянно рассматривалась как явление не главной повестки дня. За прошедшие десятилетия реализации в режиме «ядерной гонки» различных национальных программ, характеризовавшихся высочайшим уровнем централизации и секретности работ, накопились большие объемы отработавших и отложенных (до разработки приемлемых уже для человечества в целом решений по их дальнейшей судьбе) вторичных ядерных сырьевых материалов, а

также прямых ядерных отходов. Реальность такова, что «ядерное наследие» национальных программ превратилось в крупную международную проблему, которая потребовала перехода на новый, международный, уровень работ посредством претворения в жизнь ряда международных проектов по обеспечению безопасности этого «наследия» - некой общечеловеческой, не очень приятной и весьма обременительной, «собственности». Многие представители «зеленого» движения, к слову, считают обеспечение безопасности отработавших ядерных материалов существующими методами невозможным.

Новый уровень и изменившиеся со времени начала «ядерной эры» политические, научно-технические и многие иные условия должны порождать не только объединение финансовых, технических, методических, нормативных баз без существенного, как правило, изменения ориентации исключительно на возникшие ранее национально-ядерные технологические схемы и сеть построенных объектов для иных целей нежели задачи управления безопасностью «ядерного наследия». Для новых задач, генерирующих новые потребности и возможности, нужны и новые идеи, ориентиры, разумный выход за ограничительные рамки ядерной отрасли,

комплексный потенциал которой хотя и велик, но все же по многим новым позициям недостаточен и может быть дополнен за счет заимствований из других отраслей промышленности.

Далее на примере контуров Концепции Кольского международного кластера технологий обращения с высокоактивными отходами (ВАО) и отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) показаны возможность и отдельные фрагменты нового подхода.

Контур концепции кольского международного кластера технологий обращения с высокоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом

Основания:

1) международный принцип ядерного нераспространения;

2) озвученные президентом РФ В.В. Путиным инициативы Росатома о расширении спектра международных ядерных услуг (2006г.) в условиях, когда инициатор, желающий продавать, выдавливается с зарубежного рынка со своим свежим ядерным топливом. Есть предположение, что аналогично будет и относительно перспектив Росатома получать для коммерческой утилизации отработавшее ядерное топливо других производителей [1]. Надо успеть, максимально используя готовую научно-техническую и производственную базу (как ядерной, так и других отраслей промышленности), сформировать на международном уровне, с удобной логистикой, высокой коллективной безопасностью и в технологических традициях большинства стран российский приоритет для завершающей стадии жизни ядерного топлива и без его радиохимической переработки (что более приемлемо для зарубежья, учитывая господствующие там взгляды на оценку технологий с позиций нераспространения и экологии), значительно и нестандартно усиливая, тем самым, набор потенциальных предложений и партнеров (в том числе, вне ядерной сферы) Росатома. Этот приоритет не будет противоречить внутреннему национальному курсу на переработку российского отработавшего топлива, но дополнит его новой международной нишей весьма прибыльных услуг;

3) научные дискуссии среди профессионалов-ядерщиков (например, [2]) и потенциал знаний и умений, суммарно накопленный при разнообразном освоении и комплексной переработке минерального сырья (горно-геологические и химико-обогачительно-металлургические аналоги-объекты и аналоги-технологии [3], а также конкретно компетенции ОАО «ГМК 'Норильский никель'»);

4) уже действующее российское законодательство и потенциально возможное, стимулирующее поиск адекватных научно-технических решений;

5) тенденции развития горнопромышленного и атомного кластеров Мурманской области, обозначенные «Р Е К О М Е Н Д А Ц И Я М И «круглого стола» на тему «Развитие законодательной базы в области природных ресурсов, природопользования и экологии: региональный аспект» (ГД РФ, КОМИТЕТ ПО ПРИРОДНЫМ РЕСУРСАМ, ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЮ И ЭКОЛОГИИ, г. Мурманск 29

октября 2013 года) и выявленные дополнительно при анализе этого документа. В частности, отсутствие каких-либо зафиксированных исторических перспектив применительно к некогда важным для страны и области медно-никелевым месторождениям Печенги и, к сожалению, ОАО «ГМК 'Норильский никель'» в регионе [4];

6) междисциплинарный подход и тенденции интернационализации усилий в сфере ядерной и радиационной безопасности, преимущества периферийных (особенно приграничных, с развитой инфраструктурой) регионов РФ при международной изоляции ядерных отходов [5];

7) арктический вектор развития России, Мурманской области (при несостоявшемся газовом счастье Мурманска) и ОАО «ГМК 'Норильский никель'».

Цели:

1) объединение современных научно-технических решений, материаловедческих и горно-геологическо-технологических, для повышения эффективности среднесрочной и долговременной изоляции российских и зарубежных (либо изначально зарубежных) радиоактивных материалов (прежде всего, ВАО и ОЯТ) от биоты;

2) расширение геополитического значения и международных функций Мурманского транспортного узла;

3) поддержка, модернизация и диверсификация промышленного потенциала Мурманского побережья, Печенгского района Мурманской области и ОАО «ГМК 'Норильский никель'»;

4) создание нового весомого блока международных экономических отношений, защищенного на будущее от необоснованных антироссийских санкций (в частности, несравнимо более защищенного, чем нефтегазовый).

Горячее изостатическое прессование (ГИП) и кондиционирование контейнеров/пеналов с ВАО/ОЯТ

а) Основа ГИП-технологии – пластическая деформация (в замкнутом объеме газостата) внешней оболочки герметизируемых упаковок, циркония и засыпного материала при высоких давлении и температуре в атмосфере инертного газа.

б) Суть новой технологической идеи: адаптация освоенных в аэрокосмической промышленности методов и средств для герметизации и омоноличивания ВАО/ОЯТ (один из прецедентов, американско-австралийский, адаптации и поставщиков оборудования применительно к некоторым другим видам радиоактивных материалов – [6,7]).

в) Варианты материала оболочки:

- модификации нержавеющей стали, в том числе с добавками обедненного урана;

- карбид кремния;

- алюминиевые сплавы;

- новые камнеподобные материалы (литые или прессованные) на основе природных минералов.

г) Варианты засыпного материала:

- ферробор;

- природные минералы, способные, в частности, модифицироваться в герметики, эффективно поглощать тепловые нейтроны и/или сорбировать радионуклиды ([8,9]; аналогии – промышленное остекловывание ВАО и технология Synrock, Synthetic Rock, которая очень хорошо обоснована по части физики и геохимии, разработана, широко описана и уже применяется австралийцами, ANSTO, в связке с газостатами AIP).

Площадки размещения газостатов

Варианты:

- РТП «Атомфлот», Мурманск;
- «Дальние Зеленцы» (пос. Порчница);
- Центр кондиционирования и хранения радиоактивных отходов (РАО) «Сайда-Губа», СевРАО;
- База хранения ОЯТ/ВАО «Губа Андреева», СевРАО;
- п. Никель/г. Заполярный, замещение выбывающей со временем металлургической/обогажительной инфраструктуры ОАО «ГМК 'Норильский никель'»;
- предварительно ГИП-технология/ее элементы могут быть отработаны по новому назначению под контролем и при участии российских и зарубежных (например, компании Westinghouse) специалистов ядерной отрасли при одной из ближайших АЭС (в городах Полярные Зори либо Сосновый Бор), в крайнем случае (на неактивных моделях), - на базе ОАО «ГМК 'Норильский никель'», на предприятии Росатома ОАО «Чепецкий механический завод», в Австралии (ANSTO) или на площадке «Лаборатории Новых Технологий» в Калифорнии.

Площадки наземного временного складирования контейнеров/пеналов с ВАО/ОЯТ

(до/после ГИП-кондиционирования)

Варианты:

- Центр кондиционирования и хранения РАО «Сайда-Губа», СевРАО;
- База хранения ОЯТ/ВАО «Губа Андреева», СевРАО.

Площадки подземного долговременного хранения/захоронения контейнеров/пеналов с ВАО/ОЯТ

(после ГИП-кондиционирования)

В контексте времени и потенциальной опасности - это главное звено Концепции.

Варианты:

- «Дальние Зеленцы» (пос. Порчница), определена как наилучшая (но с излишними, неадекватно международным реалиям, ограничениями: только для РАО гражданских объектов Северо-Запада РФ, без ОЯТ, не вблизи месторождений полезных ископаемых) по состоянию на 2000г. [10], проект NUCRUS 95410 программы TACIS, западноевропейский консорциум (фирмы SGN-ANDRA-ANTEA, Франция и Tractebel/Belgatom, Бельгия), ВНИПИЭТ и Горный институт КНЦ РАН;
- «Печенга» (вблизи п. Никель и г. Заполярный, при выборе площадки «Дальние Зеленцы» не рассматривалась, так как попала под ограничения проекта NUCRUS 95410, неуместные сейчас), замещение выбывшей и выбывающей горной инфраструктуры ОАО «ГМК 'Норильский никель'» (глубокий карьер, подземные выработки и сочетание сооружений под и над земной поверхностью), потенциальную возможность наличия принципиально пригодных для размещения ВАО породных толщ независимо показали Ф.Ф. Горбацевич (Геологический институт КНЦ РАН, 1994г., устное сообщение, исследование керна СГС-3), Ю.И. Кузнецов (МНТЦ, «Герс», проект № 262, исследование керна СГС-3, 1994-1996гг., [11]), В.Н. Комлев и др. (данные по разведочным скважинам, 1999г., [12]), А.С. Сергеев и Р.В. Богданов ([13], исследование керна СГС-3, 1999г.).

Примечание:

1) подобный подход к организации работ с национальными/зарубежными ВАО/ОЯТ (ГИП-кондиционирование + существующая ядерная, геологическая и горная инфраструктура), в принципе, видится и относительно Казахстана (бывший Семипалатинский полигон), а также еще одного какого-либо региона РФ: например, Урала (в том числе, с привлечением исследований по СГС-4), Камчатки (объекты ДальРАО как, прежде всего, площадки для газостатов и временного хранения упаковок с ВАО/ОЯТ), Магаданской области, Якутии, Красноярского края или Забайкалья (в Краснокаменске, как и на Печенге, проблемы с рудой [14]);

2) особое значение в ряду примеров потенциально перспективных регионов РФ может быть у северо-восточного приморского аналога (одновременно и антипода, в зоне многолетнемерзлых пород) Мурмана – Чукотского полуострова (как второго важного элемента мировой системы подземного хранения/захоронения ВАО/ОЯТ, включая генерированные Билибинской АЭС и будущей плавучей АЭС, и «аналога наоборот» значению Чукотки после второй мировой войны, «Нам бы только за бережок...зацепиться...» [15]). Глобальная история учит, что успешным может быть только такое сотрудничество / «сотрудничество», когда европейский вектор дополнен американским. Газостаты целесообразно было бы разместить в помещениях снимаемой с эксплуатации Билибинской АЭС, тем самым продлевая жизнь ядерному объекту Чукотки. Вполне возможно, что при большом прошлом российском опыте в части проектирования для условий мерзлоты (впрочем, как и для пород с положительным температурным режимом), подземные объекты хранения/захоронения на Чукотке и Печенге (горные выработки, глубокие скважины до 5 км и большого диаметра [16] или их сочетание – подобно сочетанию, например, карьера «Центральный» и подземного рудника «Северный Глубокий» на Печенге, усиленному наличием вблизи геологической лаборатории СГС-3 с уникальным опытом и результатами ее бурения), синхронно выпестованные ВНИПИПТ и/или ГИПРОНИКЕЛЕМ совместно с зарубежными партнерами (преимущественно из Германии – которая добротна и за свои деньги всего лишь воспроизвела в Сайда-Губе копию комплекса ГДР тридцатилетней давности, кажущуюся технологическим чудом в российских условиях, и соучаствует в создании береговой транспортной инфраструктуры между пунктами хранения РАО [17], Великобритании, Финляндии, Швеции и Канады), выявили бы еще одну причину необходимости окончательного отказа от хранилища США Yucca Mountain с перераспределением финансирования в пользу российских вариантов. Весьма актуальны и собственные российские проблемы с РАО на Северо-Западе и Северо-Востоке России [18;19, рис.1]. Как и в мире в контексте наступившего этапа вывода ядерных объектов из эксплуатации и объема рынка сопутствующих услуг [20]. К слову сказать, современное буровое оборудование ряда стран, технология бурения глубоких скважин большого диаметра и адаптированные для них контейнеры/пеналы Великобритании, немецкие средства уверенной вертикальной проводки глубоких скважин и ГИП-кондиционирование могли бы обеспечить приоритет соответствующему способу захоронения ВАО/ОЯТ, усиленный в случае Печенги реальным опытом бурения и

знания геолого-технологических свойств пород разреза на конкретной территории. Поэтому и планировать проверку этой английской технологии нужно применительно к Печенге, а не/не только США. Да еще и посредством бурового оборудования и системы обращения с контейнерами/пеналами, расположенными/укрытыми/локализованными внутри/на дне карьера. Тем более, что даже в условиях беспрецедентных санкций США на 2015 год выделяют немалые деньги для России с целью усилить работы по проблемам ядерных материалов в Арктике и ядерного нераспространения [21];

3) отдельные положения Концепции рассмотрены и одобрены Научным советом по металлургии и металловедению ОХНМ РАН.

Заключение

Формирование нового баланса неоднородных интересов разных стран и корпораций при выходе на международный уровень обеспечения безопасности ОЯТ и ВАО, привлечение к решению этой проблемы нетрадиционных для ядерной деятельности участников из других сфер науки, техники и промышленности, пересмотр социально-экономических и географических принципов принятия решений при создании конкретных объектов – все это может позволить создать надежную систему среднесрочного/чрезвычайно долговременного хранения или окончательной изоляции/захоронения таких суперопасных высокоэнергетических материалов. Прежде всего, в России.

Литература

1. <http://www.proatom.ru/modules.php?name=News&file=article&sid=5900>.
2. newmbd.iaea.org/GetLibraryFile.aspx?RRoomID=694.
3. Конухин В.П., Комлев В.Н. Ядерные технологии и экосфера. – Апатиты, 1995, Изд. Кольского НЦ РАН. – 335 с.
4. [DOC] Рекомендации 14.11.doc - Комитет Государственной ...
5. <http://viperson.ru/wind.php?ID=678896>.

6. <http://labdepot.ru/images/file/AIP/Utilizacyia%20radioaktivnih%20othodov%20s%20ispolzovaniem%20metoda%20HIP.pdf>.
7. https://www.google.ru/search?hl=en-RU&source=hp&q=ANSTO+HIP+of+nuclear+wastes&gbv=2&oq=ANSTO+HIP+of+nuclear+wastes&gs_l=heirloom-hp.12...1610.14047.0.15188.29.9.0.20.20.0.63.532.9.9.0.m.sedr...0...1ac.1.34.heirloom-hp..20.9.532.jhcqnHbRr-0.
8. Komlev V.N. Use of Natural Materials from Northern Russia for the Isolation of Radioactive Wastes and Spent Nuclear Fuel / NATO ASI Series, Defence Nuclear Waste Disposal in Russia: International Perspective, 1998, 85-98.
9. Мельников Н.Н., Конухин В.П., Комлев В.Н. Материалы на основе минерального и техногенного сырья в инженерных барьерах для изоляции радиоактивных отходов. – Апатиты, 1998, Изд. Кольского НЦ РАН. – 94 с.
10. http://www.opec.ru/news.aspx?id=221&ob_no=86000.
11. <http://www.istc.ru/istc/db/projects.nsf/0/95B6194D05AA3B6C3256C8C003EC62D?OpenDocument>.
12. <http://www.biodiversity.ru/publications/arctic/archive/n12/nikel.html>.
13. Тез. докладов конференции “Радиационная безопасность: радиоактивные отходы и экология”. – Санкт-Петербург, 1999.
14. <http://zabmedia.ru/news/75054/>;
<http://baikalfinans.com/ekonomika/nuzhno-produmat-shagi-po-razvitiyu-uranovoy-stolitsyi-rossii-i-vyyiti-s-predlozheniyami-na-rukovodstvo-stranyi-polpred-27032015-14914616.html>.
15. <http://www.arms-expo.ru/analytics/vospominaniya/nam-by-tolko-za-berezhok-alyaski-zatsepitsya-/>.
16. <http://www.atomic-energy.ru/news/2015/04/16/56305>;
<http://www.atomic-energy.ru/news/2015/05/05/56696>.
17. <http://www.atomic-energy.ru/statements/2015/04/23/56497>;
<http://www.atomic-energy.ru/news/2015/05/07/56768>.
18. <http://www.atomic-energy.ru/statements/2015/04/23/56495>.
19. <http://www.atomic-energy.ru/articles/2015/04/15/56276>.
20. <http://rosrao.ru/wps/wcm/connect/rosrao/rosraosite/presscentre/interview/8c921e80497d0f66a46fae971ecf5820>.
21. <http://www.atomic-energy.ru/news/2015/05/12/56819>.

Recommended for publication by Editorial board.

ПРЕМЕСТВАНИЯ НА ЗЕМНАТА ПОВЪРХНОСТ ПРИ ПРОКАРВАНЕ НА ДВА УСПОРЕДНИ ТУНЕЛА НА МЕТРОТО-III ЧАСТ

Михаил Вълков

Минно-геоложки университет „Св.Иван Рилски“, 1700 София, mvulkov@abv.bg

РЕЗЮМЕ. Изследването е в областта на приложната геомеханика. Целта му е да се изведат нови формули за определяне на преместванията на земната повърхност при прокарване на два успоредни тунела. Проведени са измервания на вертикалните премествания при прокарване на тунелите на софийското метро. Анализирани са получените резултати. Разгледани са съществуващите методи за пресмятане на сляганя при строителството на успоредни тунели. Предложен е алгоритъм за използване на данните от измерванията за адаптиране на един от методите към конкретните условия на град София и за оптимизиране на изчислителните процедури.

Ключови думи: метро, успоредни тунели, сляганя

SUBSIDENCE OF THE EARTH'S SURFACE BY THE CONSTRUCTION OF PARALLEL TUNNELS THE METROPOLITAN II

Michayl Vulkov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, mvulkov@abv.bg

ABSTRACT. The problem is in the field of applied geomechanics. Measurements were carried out on vertical displacements while the Sofia subway tunnels were built. The results are analyzed. The existing methods for calculating the subsidence during the construction of parallel tunnels have been considered. An algorithm is proposed which uses the measurement data to adapt one of the methods to the specific conditions of Sofia.

Key words: metropolitan, parallel subway tunnels, vertical displacements

Въведение

В основата на разглеждания алгоритъм е класическата формулата на Кайнхорст, предназначена за определяне на минната мулда, получена на земната повърхност при провеждане на подземни минни работи.

Тя има вида:

$$\bar{w}(x, H) = amf(x), \quad (1)$$

където a - коефициент на слягане; m - иззежданата мощност; $f(x)$ - функция на влияние, показваща потенциалната възможност за преместване в точка, получено от иззеждането на определен обем полезно изкопаемо.

За да се създаде нова формула за определяне на преместванията, базирана на представената в [2]. систематика, тя се конструира във вида:

$$w(x, H) = a.m.f(x).g(x), \quad (2)$$

където $g(x)$ е функция, описваща реакцията на масива на предложената възможност за преместване, т.е. регламентираща конкретната реализация на създадената възмож-

ност за преместване. Чрез конструирането на тази функция по данни от проведените измервания се реализира адаптирането на новата зависимост към конкретните природни и технологични условия на изучавания участък от трасето на Софийското метро.

Алгоритъм

Теоретична зависимост

Ролята на функция на влияние в зависимост (2) се възлага на следната релация за определяне на максималното вертикално преместване на земната повърхност при прокарване на два успоредни тунела, изведена и обоснована във втората част на изследването, т.е:

$$w_{\max} = w_0 \left(1 - \frac{az^2}{R^2} \right) \cdot \Phi \left(\frac{R}{z\sqrt{a}} \right) - \frac{2w_0 z \sqrt{a}}{R\sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left(-\frac{x^2}{2az^2} \right) \quad (3)$$

където Φ е интегралната функция на Гаус.[1]. Табличният вид на тази функция може да бъде намерен в [1].

Данни от натурни измервания

Функцията на реакция на масива се конструира, като се използват данните от натурните измервания, представени

също във втората част на разработката. Използва се алгоритъмът, разработен в [1].

Измерените стойности на слягането се разглеждат като действително реализиралите се и определени чрез предлаганата зависимост (2), а пресметнатите по (3)- като създадена възможност за преместване според логическия модел, върху който е базиран алгоритъма.

Конструиране на функцията на реакция на масива

Нека пресметнатите по новата зависимост стойности бъдат означени с \bar{w} , където

$$\bar{w}(x, H) = amf(x),$$

а тези по адаптираната според природните и технологичните условия на прокарване на успоредните тунели зависимост, които се изисква да съвпадат с измерените стойности, са означени с w и се пресмятат чрез (2), т.е.

Таблица 1

| № | x_i [m] | $w(x_i)$ [mm] | $\bar{w}(x_i)$ [mm] | $\Delta w(x_i) = \bar{w}(x_i) - w(x_i)$ [mm] | $\frac{\Delta w(x_i)}{w(x_i)}$ | $g(x_i)$ | $y(x_i)$ |
|---|--------------|------------------|------------------------|---|--------------------------------|----------|----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| | | | | | | | |

В седмата колона на таблицата се получава функцията на реакция на скалния масив на създадената възможност за преместване при прокопаването на двата успоредни тунела на метрото.

Извършва се интерполация на получената в табличен вид функция на реакцията на масива $g(x)$. За реализиране на интерполационната процедура е предпочетена експоненциална функция.

Този вид функции имат редица предимства, най-важните от които за реализираното моделиране са:

- Функцията (нейните наклони и асиметрия) могат да се управляват чрез промяна на малък брой параметри. В разглеждания случай са избрани два.
- Експоненциалната функция поради своята гъвкавост дава възможност за добро адаптиране на изчислителната процедура към конкретните минно-геоложки и технологични условия на разглеждания участък от метро трасето.

За интерполацията се избира експоненциална крива, имаща вида:

$$y(x) = c \cdot \exp(-kx^2) \quad \text{при } k > 0, \quad (6)$$

където c и k са неизвестни константи, които подлежат на определяне.

За целта равенство (6) се логаритмува при основа Неперовото число e и се записва, както следва:

$$\ln y = \ln c - kx^2. \quad (7)$$

След полагането
 $z = \ln y; A = \ln c$

$$w(x, H) = amf(x)g(x).$$

Тогава разликата между пресметнатите по теорията на Литвиншин - Кайнхорст и измерените стойности се определят

$$\Delta w(x, H) = maf(x) - maf(x)g(x). \quad (4)$$

Ако последното равенство бъде решено спрямо $g(x)$, се намира

$$g(x) = 1 - \frac{\Delta w(x, H)}{maf(x)} = 1 - \frac{\Delta w(x, H)}{w(x, H)}. \quad (5)$$

Получаване на крайната зависимост

Процедурата по фактическото определяне на функцията на реакция на масива според данните от проведените измервания се организира по следния начин.

Съставя се следната таблица:

зависимост (7) приема вида

$$z = A - kx^2. \quad (8)$$

Релацията (8) се интерполира с полином от втора степен за точките, в които функцията е зададена. Полиномът има вида:

$$a_0 + a_1x + a_2x^2 = A - kx^2 \quad (9)$$

при $a_1=0$.

Нормалната система за полиномната регресия (избрани са единадесет примерни точки) от втора степен има общия вид [3]:

$$\begin{cases} 11a_0 + \left(\sum_{i=1}^{11} x_i\right)a_1 + \left(\sum_{i=1}^{11} x_i^2\right)a_2 = \sum_{i=1}^{11} y_i \\ \left(\sum_{i=1}^{11} x_i\right)a_0 + \left(\sum_{i=1}^{11} x_i^2\right)a_1 + \left(\sum_{i=1}^{11} x_i^3\right)a_2 = \sum_{i=1}^{11} x_i y_i \\ \left(\sum_{i=1}^{11} x_i^2\right)a_0 + \left(\sum_{i=1}^{11} x_i^3\right)a_1 + \left(\sum_{i=1}^{11} x_i^4\right)a_2 = \sum_{i=1}^{11} x_i^2 y_i \end{cases} \quad (10)$$

Система (10) се решава по метода на изключването, в резултат на което се намират стойностите на двете константи в (6) - c и k .

Така видът на интерполиращата функция е напълно определен.

Подобна процедура може да бъде приложена и при избор на друг подходящ вид на интерполиращата функция.

Видът на получената интерполираща функция дава възможност да се правят изводи за физическата същност на реакцията на точните от скалния масив на предложената възможност за преместване, както и за по-дълбоко проникване в същността на явлението.

С направената аналогия се доказва, че чрез основното уравнение на теорията на Литвинишин - Кайнхорст може успешно да се описва процесът на мулдообразуването при прокарване на тунели по подземен начин.

Заклучение

В направеното изследване са получени следните резултати:

- Показано е, че слягането на земната повърхност, получено при прокарване на два успоредни тунела за скоростната подземна железница в градски райони чрез прилагането на тунело-пробивна машина, може да се определи чрез решаване на подходящо формулирана задача на Коши за уравнението на Фурие. Изходното уравнение в теорията на Литвинишин - Кайнхорст допуска и решения, които са хармонични функции, т.е. може да се очаква, че уравнението на мулдата, получена при прокарването на тунели за разглежданите условия, може да се намери и като решение на задачата на Дирихле за уравнението на Лаплас;

- Решена е поставената начално гранична задача;
- При използването на ясни физически предпоставки е изведена формула, близка по структура на емпиричната релация на Сагасета [6], която от своя страна е обобщение на зависимостта на Р. Пек [5];

- Проследена е динамиката на процеса на вертикални премествания на земната повърхност при работа на тунело-пробивната машина. Отделени са етапите на издигане и на слягане;

- Обобщени са и са представени данни от маркшейдерски измервания за двата еднопътни тунела от Първи метродиаметър между метростанция "Сердика" и метростанция "СУ Св. Климент Охридски", имащи външен диаметър 5,8 м. [4];

- Разработена е методика за адаптиране на новополучената зависимост към конкретните условия на прокарване на тунели на метрото в град София;

- Предложен е алгоритъм за определяне на функцията, наречена от автора "реакция на скалния масив" по отношение на мулдообразуването.

Тъй като изчислителната процедура по новополучената зависимост за пресмятане на вертикалните премествания при прокарването на два успоредни тунела по щитовия метод и на нейното адаптиране към конкретните минно-геоложки и минно-технологични условия е свързана със значителна по обем и трудност изчислителна работа, то предстои да бъде съставена компютърна програма за реализиране на предложения алгоритъм.

Програмата ще бъде написана на програмния език Python 2.7.5. като се използва функцията `quad` от пакета `scipy.integrate`. Тази подпрограма (`quad`) пресмята интегралите на функции на една променлива между две точки, като използва техники от библиотеката на FORTRAN, а именно QUADPACK.

Друга перспективна насока за бъдеща работа се свързва с възможностите на други функции да играят ролята на зависимости, отчитащи реакцията на подработения скален масив на предоставената от подземните строителни работи възможност за преместване в зоната на влиянието им. В зависимост от наличните данни от измерванията *in-situ* (напречно на оста на тунелите или успоредно на тези оси) освен вече разгледаната експоненциална функция, много перспективна изглежда възможността да се използват синусни функции и добре разработените от механиката методи за моделирането с тяхна помощ на сложни процеси и явления (спектрален анализ на Фурие).

Литература

- [1]. Вълков М., Геомеханични модели в минното дело., С.,ИК "Св. Ив. Рилски", 2011,стр.400. С
- [2]. Вълков М., Слягане на земната повърхност при прокарване на транспортните тунели на метрото, Девин, Трета национална научно-техническа конференция с международно участие „Технологии и практики при подземен добив и минно строителство”, 8 - 11 октомври 2012, стр. 93 - 98.
- [3]. Дорн, У.С., Макракен, Д.,Д., Числени методи и програмиране на Фортран IV, С., Наука и изкуство, 1977, стр. 451.
- [4]. „ЕКОЛОГИЯ и ГЕОЛОГИЯ ООД” - Геотехнически проучвателни работи по Проекта за разширение на Софийското метро - Участък от км: 6+200 до км 6+930 .
- [5]. Peck R.B., Deep excavation and tunneling in soft ground, Proceeding of 79th ICSMFE, Mexico city, Mexico, 1969, p 225 - 290.
- [6]. Wang Yan-yang, Finite Element Analysis of the Surface Settlement Induced by the Shield Tunnel Construction, EJGE, Vol. 18, [2013], Bund.Y, p 5805 - 5815.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. "Техническа механика".

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПОДЗЕМНИ РАМКИ, ПОДЛОЖЕНИ НА ЛИНЕЙНИ ПРЕМЕСТВАНИЯ И ТЕМПЕРАТУРНИ ВЪЗДЕЙСТВИЯ

Виолета Трифонова–Генова

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, violeta.trifonova@yahoo.com

РЕЗЮМЕ. В работата се изследват разрезните усилия в подземни рамки, чиито основи се преместват под действие на хоризонтални сили. За изчисляването им е приложен метод, който използва деформирана изчислителна схема. Към външното натоварване е добавено влиянието на температурата. В резултат на предложения начин на моделиране са получени аналитичните изрази за огъвателните линии и разрезните усилия в рамка.

Ключови думи: температура, рамков крепеж, премествания, деформирана схема

STUDY OF UNDERGROUND FRAMES SUBJECT LINEAR DISPLACEMENTS AND TEMPERATURE INFLUENCES

Viолета Trifonova–Genova

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, violeta.trifonova@yahoo.com

ABSTRACT: The work examined the internal forces in underground frames, whose foundations are moving under the action of horizontal forces. For their calculation is proposed the method, which used deformed computing scheme. To the external load is added the effects of temperature. As a result of the proposed method of modeling were obtained analytical expressions for bending lines and internal forces in the frame.

Key words: temperature, frame support, horizontal displacements, deformed scheme

Увод

Статично неопределима рамка може да се реши ръчно, прилагайки известни методи описани в много литературни източници. Когато обаче рамката се състои от няколко отвора, то изчислителната работа е огромна и поради това се препоръчва да се използва компютър.

Друга възможност е матричната форма на решението на статически неопределима рамка по силов метод, подробно описана в публикациите на Стоянов (Стоянов, 2012, 2013). При нея се съставя матрицата на моментите от единичните диаграми и от външното натоварване в двата края на участъците и матрицата на податливостите.

Решението може да се получи и числено, с програми разработени от Милков и Бацинов (Милков и Бацинов, 1981). Авторите съставят диференциалното уравнение на правия прът и го решават по метода на началните параметри.

Деформираното положение на елементите от разглежданите рамки е отчетено при определяне на разрезните усилия в рамка в предишна работа на автора (Трифонова-Генова, 2007). Тук са отчетени преместванията на основите, под действието на хоризонтални сили.

Цел на тази работа е да се определят разрезните усилия в рамка, при преместване на опорите и при отчитане на

различната температура по височината на напречното сечение.

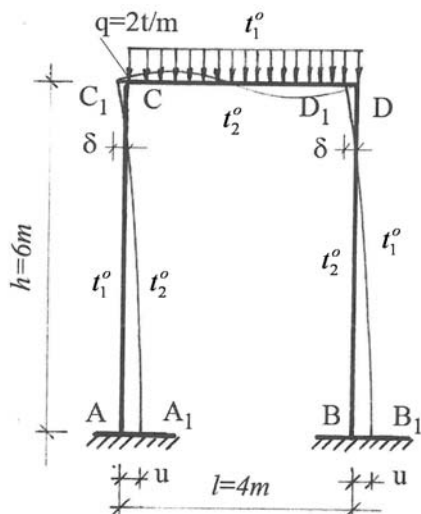
Изложение

Постановка на задачата

Разглежда се рамка, запъната в основите, която се премества на хоризонтално разстояние u . Тя е натоварена по ригела с равномерно разпределен товар. В резултат на това преместване рамката се деформира, като възел C се премества хоризонтално на разстояние δ (фиг.1). Модулът на еластичността на рамката е E , инерционния момент на колоната и ригела са съответно J_1 и J_1 , а коравините са EJ_1 и EJ_1 .

Основната схема, според описания метод (Трифонова-Генова, 2007), е конзолна колона AC . В свободния край C са приложени огъващия момент M_n , сръзващата сила Q_n и нормалната сила N_n . Те представляват разрезните усилия в статично неопределимата недеформируема рамка и са сума от разрезните усилия в същото сечение при решаване на две задачи. В първата се отчита влиянието само на външното натоварване, а във втората – промяната на температурата. Всяка от тези задачи може да се реши ръчно, чрез използване на таблици и готови

формули, чрез прилагане на матричния метод (Стоянов, 2012), чрез стандартно съставена програма (Милков и Бацинов, 1981, Резников, 1964), чрез готов програмнен пакет (MATLAB, 1992).



Фиг. 1. Схема на рамка

Диференциално уравнение на правия прът при неравномерно нагряване

Температурата по височината на напречното сечение се изменя по линеен закон. Разглежда се елемент от колоната с малка дължина. Когато нагряването е неравномерно, то външните нишки се удължават повече от вътрешните нишки, поради което колоната се изкривява. От тук се записва равенство между разликата на дължините на долните и горни нишки и произведението на елементарния ъгъл по височината. Знакът минус в израза се поставя поради това, че когато температурната разлика е положителна, то коравината е отрицателна и обратно. Така се получава диференциалното уравнение вследствие на нагряването (Милков и Бацинов, 1981).

Диференциално уравнение на огънатата ос при неравномерно нагряване

Приема се, че изменението на температурата е еднакво за цялата рамка. Според приетия метод се определят линиите на огъване за всеки елемент от рамката (Трифенова-Генова, 2007).

Диференциално уравнение за конзолната колона

Взема се под внимание диференциалното уравнение за праволинеен прът, вследствие нагряването и диференциалното уравнение на огънатата колона от цитирания по-горе източник и се записва диференциалното уравнение на огънатата колона с отчитане на температурата

$$z'' + a^2 z = -\bar{b} - c(h - x) - a^2 \delta, \quad (1)$$

където

$$\bar{b} = \frac{M_n}{EJ_1} - \frac{\alpha_t \Delta t}{h}; \quad a^2 = \frac{N_n}{EJ_1}; \quad c = \frac{Q_n}{EJ_1}.$$

Тук α_t е температурния коефициент, Δt е температурната разлика ($\Delta t = t_1^o - t_2^o$), h височината

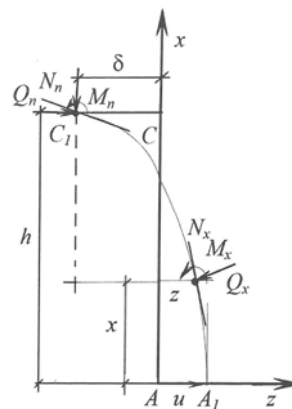
на напречното сечение, x е текущо разстояние в колоната (фиг.1). Разрезните усилия M_n, Q_n, N_n се получават с отчитане на температурата при статично състояние на външното натоварване. От условието в горния край на колоната $x = h$ и $z = -\delta$ се получава хоризонталното преместване (фиг. 2):

$$\delta = -u + \delta_1 + \delta_2, \quad (2)$$

където

$$\delta_1 = \frac{b}{a^2} \left(\frac{1}{c_1} - 1 \right); \quad \delta_2 = \frac{c}{a^3} \left(-h + \frac{t_a}{a} \right);$$

$$c_1 = \cos ah; \quad t_a = \operatorname{tg} ah.$$



Фиг. 2. Изчислителна схема на колоната

Решението на уравнение (1) има вида:

$$z = D_4 \cos ax - D_2 \sin ax + D_3 x - D_1, \quad (3)$$

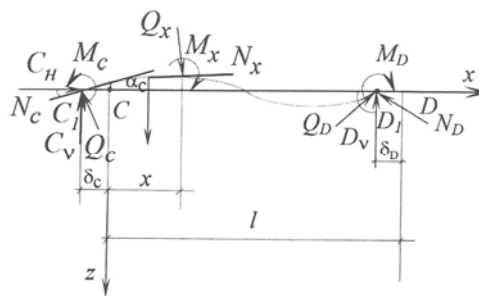
където

$$D_1 = \delta + \delta_3; \quad D_2 = \frac{c}{a^2}; \quad D_3 = \frac{D_2}{a};$$

$$D_4 = u + D_1; \quad \delta_3 = \frac{ch + \bar{b}}{a^2}.$$

Диференциално уравнение за ригела

Ригелът се изследва като еластично подпorna гreda на две опори, натоварена с усилията предадени на колоните (фиг. 3).



Фиг. 3. Изчислителна схема на ригела

Диференциалното уравнение на огъвателната линия има вида:

$$z'' + a_1^2 z = -\bar{b}_1 - \delta d_1 - d_1 x, \quad (4)$$

където

$$a_1^2 = \frac{N_n \cos \alpha - Q_n \sin \alpha}{EJ_2};$$

$$\bar{b}_1 = \frac{M_n}{EJ_2} - \frac{\alpha_t \Delta t}{h}; \quad d_1 = \frac{-M_n}{lEJ_2}.$$

Общият интеграл на уравнение (4) има вида:

$$z = -B_1 \cos a_5 - B_2 \sin a_2 - B_3 x - B_4, \quad (5)$$

където

$$B_1 = \frac{\bar{b}_1}{a_1^2 \cos a_4}; \quad B_2 = \frac{d_1 l}{a_1^2 \sin a_3}; \quad B_3 = -\frac{d_1}{a_1^2};$$

$$B_4 = \frac{\bar{b}_1 + \delta d_1}{a_1^2}; \quad a_2 = a_1(\delta + x); \quad a_3 = a_1 l;$$

$$a_4 = 0,5 a_3; \quad a_5 = a_4 - a_2.$$

Разрезни усилия

Получената еластична линия (3) и нейната производна се заместват в изразите за разрезните усилия за произволно сечение от вертикалната колона и техният окончателен вид е:

$$M(x) = M_n + Q_n(h - x) + N_n A_{11}, \quad (6)$$

$$N(x) = -N_n \cos \alpha_x + Q_n \sin \alpha_x;$$

$$Q(x) = -N_n \sin \alpha_x + Q_n \cos \alpha_x,$$

където

$$A_{11} = D_4 \cos ax - D_2 \sin ax + D_3 - \delta_3;$$

$$\alpha_x = z'(x) = -aD_1 \sin ax - D_2 a \cos ax + D_3.$$

Разрезните усилия в ригела, се получават по аналогичен начин, използвайки (5):

$$M_p(x) = M_n A_{12} + z(N_n \cos \alpha - Q_n \sin \alpha); \quad (7)$$

$$N_p(x) = -\frac{2M_n}{l} \sin \alpha_x - Q_m \cos \alpha_x;$$

$$Q_p(x) = -\frac{2M_n}{l} \cos \alpha_x - Q_m \sin \alpha_x;$$

където

$$A_{12} = 1 - \frac{2}{l}(\delta + x); \quad s_a = \sin ah; \quad c_a = \cos ah;$$

$$Q_m = Q_n \sin \alpha - N_n \cos \alpha;$$

$$\alpha = z'(h) = -aD_1 s_a - D_2 c_a + D_3;$$

$$\alpha_x = -B_1 a_1 \sin a_5 - B_2 a_1 \cos a_2 - B_3.$$

Въз основа на (6) и (7) се определят числените стойности в диаграмите на разрезните усилия в рамка подложена на постоянно натоварване, влияние на температурата и преместване на основите.

Решението може да се използва при подземни рамки, натоварени според големината на земния натиск.

Напрежения

Напреженията по височината на напречното сечение на рамката само от неравномерно нагряване са:

$$\sigma_{x,t} = \frac{N_t}{A} + \frac{M_t(x)}{J_1} = -E\alpha_t t_m - E\alpha_t \Delta t \frac{z}{h}, \quad (8)$$

където $t_m = 0,5(t_1 + t_2)$, а A е площ на напречното сечение.

Към тези напрежения се прибавят напреженията от натоварването, в които участват разрезните усилия от уравнения (6) и (7).

Ако максималните опънни усилия надвишават якостта на бетона на опън, конструкцията ще се напука. За да не се допусне това се налага да се увеличи височината на сечението или да се увеличи марката бетон.

Заклучение

Изчисляване на конструкция по деформирана схема се използва при взимане под внимание на осовия товар, който е приет за достатъчно по-малък от критичния. От примери в предишни изследвания на автора се оказва, че диаграмата на огъващия момент на деформирана схема е по-голям, а в основата при запъването разликата между него и съответния момент, получен по недеформирана схема достига 20,7%. Ето защо изследването по деформирана схема е наложително за по-точно определяне на размерите на напречното сечение.

Температурните изменения предизвикват усилия, които суперпониран с останалото натоварване, могат да доведат до напукване на бетона, ако рамката е изпълнена от такъв материал. Подобно изследване е желателно да се прави в онези случаи, когато разликата между температурата по вътрешната и външната повърхнина на рамката е значителна. Освен това влиянието на съсъхване и набъбване води до обемни изменения, които са равностойни на едно неравномерно охлаждане или затопляне на конструкцията. Ето защо получените напрежения за отделни видове натоварвания се суперпонира и се получава възможно най-неблагоприятното натоварване в строителния и експлоатационен период. Така се определят размерите на сечението, при което се гарантира устойчивост на конструкцията.

Литература

- MATLAB: High-performance Numerical Computation and visualization software, The Math works, 1992.
- Милков В., Бацинов Ц., Изпозване на ЕИМ в Съпротивление на материалите, Варна, 1981, 221.
- Резников Р. А., Методи решение задач строительной механики на електронно – цифровых машинах, Стрийиздат, М., 1964.
- Стоянов А., Приложение на матричното смятане за определяне на линейните премествания в точка от равнинна статически определима рамка, *Годишник на МГУ „Св. Ив. Рилски“*, том 56, св. II, 2013, стр.175-177.
- Стоянов А., Решаване на статично неопределима рамка по силов метод в матрична форма, *Годишник на МГУ „Св. Ив. Рилски“*, том 55, св. II, 2012, 93-95.
- Трифенова-Генова В.М. Основни принципи и приложения на метода на преместванията, *Годишник на МГУ св. „Ив. Рилски“*, т. 50, св. II, 2007, 53-55.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. "Техническа механика".

ИЗСЛЕДВАНЕ ВЪРХУ ДОПЪЛНИТЕЛНИТЕ НАПРЕЖЕНИЯ ОКОЛО КРЪГЛА ИЗРАБОТКА, НАТОВАРЕНА СЪС СЪСРЕДОТОЧЕНА СИЛА

Виолета Трифонова–Генова

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, violeta.trifonova@yahoo.com

РЕЗЮМЕ. В работата са изследвани допълнителните напрежения около минна изработка, натоварена със съсредоточена и радиална сила. Те са получени посредством приблизителен вариационен метод за два вида среди. В първата среда са пренебрегнати напречните премествания. Във втората среда е взет под внимание пълният вектор на преместванията. Влиянието на натоварването е ограничено в крайна област около изработката. Тук е предложен един алгоритъм за определяне на сумарното действие на напреженията в радиално сечение на тази област. За конкретен скален масив са получени числено допълнителните радиалните напрежения за два вида среди.

Ключови думи: приблизителен вариационен метод, кръгла изработка, съсредоточена сила.

RESEARCH ON ADDITIONAL STRESSES AROUND THE CIRCULAR MINING LOADED WITH CONCENTRATED FORCE

Viola Trifonova–Genova

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, violeta.trifonova@yahoo.com

ABSTRACT. The paper examined the additional stresses around circular mining, loaded with concentrated and radial force. They are obtained by an approximate variational method for two types of environments. In the first environment are neglected displacements in the transverse direction. The second environment is taken into account the full vector of displacements. The influence of the radial force is limited in the final area around mining. An algorithm to determine the cumulative effect of stress in the radial section of this field is proposed here. For a particular rock massif were obtained numerically additional radial stresses for two types of environments.

Key words: approximate variational method, circular mining, concentrated force.

Увод

Задачата за намиране на напреженията и деформациите в кръгла изработка, натоварена със съсредоточена сила се свежда до решаване на две задачи: за еластичното равновесие на областта около незакрепена изработка и за равновесието на кръгов пръстен, натоварен по вътрешния контур със съсредоточена сила. За двете задачи се съставят системи частни диференциални уравнения при определени гранични условия. Първата система е решена аналитично, а за втората се търси приблизително решение.

Едно възможно решение се основава на класическия вариационен принцип на теорията на еластичността, според който „действителната форма за равновесие се отличава с това, че при нея пълната енергия на системата приема минимална стойност“. Този принцип се прилага във формата на деформационен метод – когато неизвестните са преместванията.

При формулирането на вариационните принципи има значение принципът на възможните (виртуалните) премествания. Според него, ако на дадена система се придаде възможно (виртуално) преместване, за да остане в равновесие, работата на всички сили трябва да е нула.

Този принцип е приложен за два вида среди. В първата е пренебрегнато напречното преместване (Трифонова-Генова, 2011). Във втората среда се отчита влиянието на пълния вектор на преместването (Трифонова-Генова, 2015, 31-36). За двете среди са получени преместванията и напреженията с точност до константи. Последните се определят от условия по направление на натоварването. В тези условия участват преместванията и напреженията, които действат в радиално сечение на тръбата.

В тази работа се цели да се изследват допълнителните напрежения, които действат в радиално сечение на крайна област около кръгла изработка, като се опише алгоритъм за определяне на напречните и надлъжните напрежения в сечението и да се посочи тяхното приложение.

Изложение

Постановка на задачата

От дълга кръгла изработка се изследва пластина с дължина δ по направление на оста. Тя е натоварена по контура с хоризонтална сила, чието влияние се простира в кръгов пръстен с мощност h . Радиусът на изработката е

R . Средата е изотропна с модул на еластичността E и коефициент на Поасон μ .

Аналитичните изрази за допълнителните премествания, деформации и напрежения са получени чрез вариационния метод на Власов (Трифенова-Генова, 2011, 2012, 2015). Тези изрази отговарят на две подобласти на кръговия пръстен около отвора на изработката означени с I и II. Тяхната обща граница е направлението на силата. По нея преместванията и напреженията по дължината на радиално сечение от изследваната област са еднакви.

Допълнителни напрежения в радиално сечение на зоната на влияние

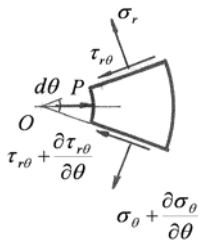
Това са тангенциалното напрежение $\tau_{r\theta}$ и тангиращото напрежение σ_θ , които действат в радиално сечение с площ $F = \delta h$ (фиг.1). Тези напрежения се сумират за цялото сечение и се получават обобщени сили (фиг.2):

$$\begin{aligned} S(\theta) &= \delta \int_R^{R_1} \tau_{r\theta}(r, \theta) \varphi(r) dr; \\ T(\theta) &= \delta \int_R^{R_1} \sigma_\theta(r, \theta) \psi(r) dr, \end{aligned} \quad (1)$$

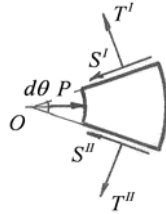
където

$$R_1 = R + h.$$

Функциите $\varphi(r) = \varphi$ и $\psi(r) = \psi$ зависят само от радиалната координата и са линейни.



Фиг. 1. Напрежения в елемент от кръговия пръстен



Фиг. 2. Обобщени сили

Този общ вид на обобщените сили следва да се приложи за двете среди и за двете подобласти.

Обобщени сили за среда от тип 1

За нея напречните премествания са пренебрегнати. Тогава $\psi = \varphi$, а напреженията са изразени чрез обобщените ъгли и радиални функции и имат вида:

$$\begin{aligned} \tau_{r\theta}(r, \theta) &= E_2 \left(\frac{U'}{r} \varphi \right); \\ \sigma_\theta(r, \theta) &= E_1 \left(\frac{\varphi}{r} U + \mu_o U \varphi' \right), \end{aligned} \quad (2)$$

където

$$U = U(\theta); E_1 = \frac{E_o}{1 - \mu_o^2};$$

$$E_2 = \frac{E_o}{2(1 + \mu_o)}; \mu_o = \frac{\mu}{1 - \mu}; E_o = \frac{E}{1 - \mu^2}.$$

Изразите (2) се заместват се в (1) и за тангиращата и напречната сили в радиалното сечение се намират изразите:

$$\begin{aligned} T(\theta) &= E_1 \delta \int_R^{R_1} U \left(\frac{\varphi^2}{r} + \mu_o \varphi \varphi' \right) dr; \\ S(\theta) &= E_1 \delta \int_R^{R_1} U' \frac{\varphi^2}{r} dr. \end{aligned} \quad (3)$$

Функцията на радиалната координата (Трифенова-Генова, 2011) и нейната производна се заместват в горните изрази:

$$T(\theta) = E_1 [a_{11} - \mu_o k_{11}] U; S(\theta) = E_2 U' a_{11}. \quad (4)$$

Функцията на ъгловата координата от същия източник и нейната производна се заместват в (4). Тогава обобщените сили в двете подобласти и съответните им ъгли са:

$$\begin{aligned} T^I(\theta) &= T_o e_2 C_2; S^I(\theta) = -S_o e_2 C_2; \\ 0 &\leq \theta \leq \pi/2; \\ T^{II}(\theta) &= T_o e_1 C_1; S^{II}(\theta) = S_o e_1 C_1; \\ -\pi/2 &\leq \theta \leq 0. \end{aligned} \quad (5)$$

От граничните условия, описани по-долу, се получават C_1 и C_2 . Част от коефициентите в (5) имат вида:

$$\begin{aligned} T_o &= E_1 (a_{11} - \mu_o k_{11}); S_o = E_2 a_{11} \bar{\lambda}; \\ e_1 &= \exp(\bar{\lambda} \theta); e_2 = \exp(-\bar{\lambda} \theta), \end{aligned} \quad (6)$$

а останалите могат да се видят в цитирания източник.

Обобщени сили за среда от тип 2

За нея се отчитат както радиалните, така и напречните премествания. Тогава напреженията изразени чрез функциите на преместването са (Трифенова-Генова, 2015, 25-30):

$$\begin{aligned} \tau_{r\theta}(r, \theta) &= E_2 \left[\frac{U'}{r} \varphi + V \left(\psi' - \frac{\psi}{r} \right) \right]; \\ \sigma_{r\theta}(r, \theta) &= E_1 \left[U \left(\frac{\varphi}{r} + \mu_o \varphi' \right) + V' \psi \right], \end{aligned} \quad (7)$$

където

$$U = U(\theta); V = V(\theta).$$

Тези напрежения се заместват в (1) и за обобщените сили се получават изразите:

$$T(\theta) = E_1 \delta \int_R^{R_1} \left[U \psi \left(\frac{\varphi}{r} + \mu_o \varphi' \right) + \frac{\psi^2}{r} V' \right] dr;$$

$$S(\theta) = E_2 \delta \int_R^{R_1} \left[\frac{\varphi^2}{r} U' + V \varphi \left(\psi' - \frac{\psi}{r} \right) \right] dr. \quad (8)$$

Приема се, че радиалните функции са равни ($\varphi = \psi$) и имат вида, даден в (Трифонова-Генова, 2015, 31-36). Тогава (8) приема вида:

$$T(\theta) = E_1 \left[(U + V') a_{11} - \mu_o U k_{11} \right];$$

$$S(\theta) = E_2 \left[(U' - V) a_{11} - V k_{11} \right]. \quad (9)$$

Обобщените функции на ъгловата координата от същия източник и техните производни са заместват в (9). След това се определят обобщените сили за всяка подобласт, както и съответните ъгли:

$$T^I(r, \theta) = e_2 \left(-G'_{50} s + G'_{51} c \right); \quad (10)$$

$$S^I(r, \theta) = e_2 \left(G'_{52} s - G'_{53} c \right); \quad 0 \leq \theta \leq \pi/2;$$

$$T^{II}(r, \theta) = e_1 \left(G'_{50} s + G'_{51} c \right);$$

$$S^{II}(r, \theta) = e_1 \left(G'_{52} s + G'_{53} c \right); \quad -\pi/2 \leq \theta \leq 0.$$

Коефициентите G'_i ($i = 50 \div 53$) са дадени в приложението, а тригонометричните и експоненциални функции са дадени в приложението на цитирания източник. В тях участват неизвестните коефициенти C_1 и C_4 , които се определят от условия, описани по-долу.

Ако в изразите (7)-(10) се пренебрегне обобщената ъглова функция V и нейната производна, то се получават изразите (2)-(5).

Приложение на обобщените сили

Получените изрази (5) за първата среда и обобщената радиална функция участват в условията за равновесие на изрязан елемент (фиг.2):

$$S^{II}(0) - S^I(0) = P; \quad U^I(0) = U^{II}(0). \quad (11)$$

Така са определени константите в изразите за напреженията, деформациите и преместванията.

Равновесните условия по направление на силата P за втория тип среда са (Трифонова-Генова, 2012):

$$S^{II}(0) - S^I(0) = P; \quad V^I(0) = V^{II}(0). \quad (12)$$

След заместване на (10) и обобщената ъглова функция от същия източник в горните изрази се получават търсените коефициенти.

Числен пример

Дадени са размерът по направление на оста на изработката $\delta = 10^{-2} m$, радиусът $R = 1,5 m$, мощността на областта на влияние на натоварването $h = 1,5 m$. Коефициентът на Поасон е $\mu = 0,22$, а модулът на еластичността - $E = 6700 MPa$ (Стоянчев и Дерменджиев, 2007).

Коефициентите от (2), свързани с физикомеханичните характеристики за средата, са $E_1 = 7649,2963 MPa$ и $E_2 = 2613,1045 MPa$.

За различни стойности на ъгловата координата θ на точките от контура на изработката се изчисляват радиалните напрежения за среда от първи тип (Трифонова-Генова, 2011). Техните стойности са подредени в следващата таблица.

Таблица 1
Радиални напрежения в среда от тип 1

| θ ° | $\sigma_r \cdot 10^{-3}$ MPa | θ ° | $\sigma_r \cdot 10^{-3}$ MPa |
|---------------|---------------------------------|---------------|---------------------------------|
| 0 | -24,94 | 45 | -13,87 |
| 15 | -20,53 | 60 | -11,47 |
| 30 | -16,91 | 75 | -9,38 |
| 45 | -13,87 | 90 | -7,73 |

За среда от втори тип първо се определят обобщените сили според (10) и след това се заместват в условие (12):

$$2G'_{53} = P; \quad G_2 = 0,$$

или

$$0,955C_1 + 2,178C_4 = 0;$$

$$0,153545C_1 + 0,48469C_4 = 50 \cdot 10^{-3}. \quad (13)$$

От тук се получават $C_1 = -0,84775 \cdot 10^{-3}$ и $C_2 = 0,37172 \cdot 10^{-3}$.

Радиалните напрежения се получават от израза (Трифонова-Генова, 2015, 25-30):

$$\sigma_r = e_2 \left(-7,019s - 25,887c \right). \quad (14)$$

където

$$e_2 = \exp(-2,178\theta); \quad s = \sin(0,955\theta);$$

$$c = \cos(0,955\theta).$$

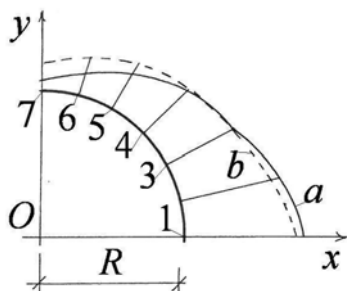
Така се получават стойностите им, подредени в следващата таблица.

Таблица 2

Радиални напрежения в среда от тип 2

| θ ° | $\sigma_r \cdot 10^{-3}$ MPa | θ ° | $\sigma_r \cdot 10^{-3}$ MPa |
|---------------|---------------------------------|---------------|---------------------------------|
| 0 | -25,886 | 45 | -12,71 |
| 15 | -21,803 | 60 | -8,612 |
| 30 | -17,43 | 75 | -5,294 |
| 45 | -12,71 | 90 | -2,036 |

На фигура 3 са показани диаграмите на радиалните напрежения за двете среди. Те са получени, използвайки таблиците. За среда тип 2 е избрана права линия, а за среда от първи тип – пунктир.



Фиг. 3. Диаграми на радиалните напрежения в две среди: а- среда от втори тип и б- среда от първи тип

От тези графики се вижда, че радиалните напрежения за двете среди се различават, като максималното отклонение нараства при доближаване на вертикалната ос. В точка 4 тази разлика е 8,3%, а в точка 2 – 5,8%. Това се дължи на отчитане на пълния вектор на преместванията.

Сравняването на тези криви и резултатите в таблиците показват, че втората среда се доближава до реалната задача. Времето за изчисляване на търсените параметри обаче е повече. Получените резултати следва да се проверят и за други видове скали.

Заклучение

Предложените изрази за обобщените сили участват при определяне на константите в изразите за допълнителните напрежения. С това задачата за равновесието на кръгов пръстен, натоварена със съсредоточена сила е решена аналитично. Получените резултати се суперпонираат към напреженията около незакрепена изработка и се получават напреженията около изработка, укрепена с анкерен крепеж.

Така описаното решение може да се доразвие и за случая, когато силата е произволно наклонена.

Приложение

1. Формули за $G'_{50} \div G'_{53}$

$$G'_i = 0,5G_i.$$

2. Формули за $G_{50} \div G_{53}$

$$G_{50} = E_2(A_{501}C_1 + A_{502}C_4);$$

$$G_{51} = E_2(A_{511}C_1 + A_{512}C_4);$$

$$G_{52} = E_2(A_{521}C_1 + A_{522}C_4);$$

$$G_{53} = E_2(A_{531}C_1 + A_{532}C_4);$$

3. Формули за $A_{501} \div A_{532}$

$$A_{501} = a_{11}\bar{A}_{21}(\bar{\lambda}_1 A^{11} - \bar{\lambda}_2 A^{12}) + (a_{11} - \mu_o k_{11})A^{21};$$

$$A_{502} = -a_{11}\bar{A}_{21}(\bar{\lambda}_1 A^{12} + \bar{\lambda}_2 A^{11}) + (a_{11} - \mu_o k_{11})A^{22};$$

$$A_{511} = a_{11}2\bar{\lambda}_1\bar{\lambda}_2\bar{A}_{21} - (a_{11} - \mu_o k_{11})A^{22};$$

$$A_{512} = a_{11}(\bar{\lambda}_1^2 - \bar{\lambda}_2^2)\bar{A}_{21} + (a_{11} - \mu_o k_{11})A^{21};$$

$$A_{521} = a_{11}\bar{\lambda}_1 A^{21} + a_{11}\bar{\lambda}_2 A^{22} + \bar{A}_{21}(a_{11} + k_{11})A^{11};$$

$$A_{522} = a_{11}\bar{\lambda}_1 A^{22} - a_{11}\bar{\lambda}_2 A^{21} - \bar{A}_{21}(a_{11} + k_{11})A^{12};$$

$$A_{531} = a_{11}\bar{\lambda}_2 A^{21} - a_{11}\bar{\lambda}_1 A^{22} - k_{11}\bar{A}_{21}A^{12};$$

$$A_{532} = a_{11}\bar{\lambda}_2 A^{22} + a_{11}\bar{\lambda}_1 A^{21} - k_{11}\bar{A}_{21}A^{11};$$

Литература

- Стоянчев Г., Дерменджиев К., Резултати от предварителни експериментални изследвания за прилагане на сондошнеков добив в мина „Бела Вода“, *Годишник на МГУ „Св. Ив. Рилски“*, т. 50, св. II, 2007, 57-62.
- Трифонова-Генова В., Деформирано състояние около кръгла изработка под действие на съсредоточена сила, *Годишник на МГУ „Св. Ив. Рилски“*, т. 55, св. II, 2012, 69-73.
- Трифонова В., Изрази за напреженията и деформациите в кръгла тръба, натоварена с радиални сили, *XV Международна научна конференция ВСУ'2015*, Сборник от доклади, том 1, 4 - 5 юни, 2015, 25-30.
- Трифонова В., Изследване на напрегнатото състояние в дебелистенна тръба по метода на Власов, *Международна научна конференция УНИТЕХ'11 – Габрово*, Сборник от доклади, том II, ноември, 2011, 75-78.
- Трифонова В., Функции на преместванията в кръгла тръба, натоварена с радиална сила, *XV Международна научна конференция ВСУ'2015*, Сборник от доклади, том 1, 4-5 юни, 2015, 31-36.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. „Техническа механика“.

COMPUTATIONAL METHODS FOR VENTILATION NETWORKS MANAGEMENT

Doru Cioclea, Constantin Lupu, Ion Gherghe, Florin Rădoi, Vlad Mihai Păsculescu

National Institute for Research and Development in Mine Safety and Protection to Explosion – INSEMEX, 332047 Petroșani, Romania; doru.cioclea@insemex.ro; constantin.lupu@insemex.ro; ion.gherghe@insemex.ro; florin.radoi@insemex.ro; vlad.pasculescu@insemex.ro

ABSTRACT. Mining ventilation is an extremely sensitive and complex domain which includes a variety of disciplines aimed for supporting and maintaining underground safety conditions. In this regard, solving ventilation networks using computational techniques is a giant step forward which provides the specialists to view in real-time the changes occurred on the network and, what is the most important, to anticipate possible perturbations in the ventilation system. The network of mine workings required for the exploitation of minerals is of a high complexity level, with different shapes and sizes and which may reach tens of kilometres in length. For achieving proper ventilation for each mine working is required the optimization of air flow repartition over each branch of the ventilation network. In this regard is required the solving of the ventilation network at the level of the entire mine. Worldwide are used for solving ventilation networks advanced IT equipment and specialized software such as 3D CANVENT, VENTSIM Visual Advanced, VENT-GRAF, VENPRI, Mine Ventilation Services, Venet PC, Duct SIM, Clim SIM, MIVENA, VUMA, ICAMPS Mine Vent etc. An example of a complex ventilation network belonging to Lupeni mine unit which is analysed using VENTSIM Visual Advanced is presented.

Key words: modelling, simulation, solving, ventilation, ventilation network

ИЗЧИСЛИТЕЛНИ МЕТОДИ ПРИ УПРАВЛЕНИЕ НА ВЕНТИЛАЦИОННИ МРЕЖИ

Дору Циоклеа, Константин Лупу, Йон Черге, Флорин Радой, Влад Михай Паскулеску

Национален научно-изследователски институт по минна безопасност и защита от експлозии – INSEMEX, 332047 Петрошани, Румъния; doru.cioclea@insemex.ro; constantin.lupu@insemex.ro; ion.gherghe@insemex.ro; florin.radoi@insemex.ro; vlad.pasculescu@insemex.ro

РЕЗЮМЕ. Минната вентилация е изключително чувствителна и сложна област, която включва серия от дисциплини, насочени към поддържане на безопасни условия на труд при подземния добив. В това отношение, решаването на вентилационни мрежи чрез използването на изчислителни техники е гигантска стъпка напред, която дава възможност на специалистите да виждат в реално време настъпилите промени в мрежата и, което е най-важно, да предвиждат възможни отклонения във вентилационната система. Мрежата от минни изработки, необходима при добива на полезни изкопаеми, е много сложна, с различни форми и размери и може да достигне дължина от десетки километри. За постигането на добра вентилация във всяка от минните изработки е необходимо оптимизиране на ремонтните дейности за осигуряване на въздушния поток във всяко разклонение на вентилационната мрежа. По тази причина се налага решаването на вентилационната мрежа в целия рудник. При справянето с тези проблеми в света се използва модерно ИТ оборудване и специализиран софтуер като: 3D CANVENT, VENTSIM Visual Advanced, VENT-GRAF, VENPRI, Mine Ventilation Services, Venet PC, Duct SIM, Clim SIM, MIVENA, VUMA, ICAMPS Mine Vent и др. Представен е пример за комплексна вентилационна мрежа в рудник Лупени, която е анализирана чрез VENTSIM Visual Advanced.

Ключови думи: моделиране, симулация, решение, вентилация, вентилационна мрежа

Introduction

The main measure for ensuring optimal occupational health and safety conditions in underground hard coal mining is the achievement of proper ventilation (Baltaretu and Teodorescu, 1971; Teodorescu *et al.*, 1980)

The ventilation of mine workings aims to achieve four main objectives:

- Ensuring the oxygen concentration required for underground staff;
- Diluting explosive and/or toxic gases which may occur in the network of mine workings (Cioclea, 2011);
- Exhausting the heat resulting from the human activity, respectively the geo-thermal gradient which is released into the network of mine workings;
- Exhausting humidity from underground into the atmosphere.

For achieving an efficient ventilation at the level of each mine working there is imposed the optimization of air flow repartition in each branch of the network, fact due to which is required the solving of the entire mine's ventilation network.

For solving ventilation networks is required the processing of a high amount of data, therefore are currently used specialized software operating on specific IT equipment.

Lupeni mine unit ventilation network

Lupeni mine unit is located in the western part of Jiu Valley coal basin. The ventilation network of Lupeni mine is complex and comprises mine workings for connection with the surface and horizontal mine workings disposed over several horizons (horizon 300, horizon 400, horizon 480 and horizon 650). Fresh air entrance into the underground is achieved through 5

mine workings, namely: Stefan shaft, shaft no. 12, shaft with skip, coast gallery horizon 650 and auxiliary shaft South.

Underground mine workings are ventilated under the depression of two main ventilation stations: Main ventilation station Central Rising, equipped with two axial fans VOKD 1.8 and main ventilation station Shaft 1 East equipped with two axial fans type VOD 3.0.

Lupeni mine unit has five longwalls in exploitation (Covaci, 1983; Craciunescu *et al.*, 1993) as follows: longwall with undermined coal bed Panel 1, seam 3, Block II Sublevel II, longwall with undermined coal bed Panel 1, seam 3, Block II Sublevel III, longwall with undermined coal bed Panel 11, seam 3, Block V, longwall with undermined coal bed Panel 3, seam 3, Block V and longwall with mechanized complex Panel 2C, seam 3, Block IV.

VENTSIM Visual Advanced software

For modelling and solving Lupeni mine ventilation network was used VENTSIM Visual Advanced software (User Guide, 2012).

Ventsim Visual Advanced has been developed for responding to the requirements for simulating and designing underground environmental conditions (Patterson, 1992; Le Roux, 1990) in order to ensure proper conditions for miners and equipment. Firstly, it has been designed as a ventilation tool which may operate independently of other software for mine planning, but it ensures a high compatibility level. Ventsim Visual™ provides a set of integrated tools for the analysis of air flows, heat input, contaminants and financial aspects of mining ventilation.

Ventilation network solving

For modelling and solving Lupeni mine unit ventilation network was used the database of geodesic coordinates specific for structural changes of the ventilation network (Cioclea *et al.*, 2013; Gherghe, 2004; Annual ventilation project, 2015), respectively air flow and pressure measurements carried out on site. After the input of geodesic coordinates into the database of Ventsim Visual Advanced, it calculates automatically the spatial distance between two consecutive junctions and instantly draws up the specific branch.

After modelling the ventilation network in 3D there are inserted for each branch the technical data, respectively profile and shape of mine workings and ventilation constructions. The next phase consisted in the input of parameters for the fans located in main ventilation stations, by inputting onto the software's database the aerodynamic parameters specific for each fan in accordance with individual characteristic curves.

Following the previously mentioned phases, the ventilation network is balanced and solved and the animation is activated for air flows and fans from the main ventilation stations. In this phase are available information specific for each branch, the modelled and solved network is prepared for performing each simulation required.

For solving the ventilation network of Lupeni mine were inserted 386 junctions and 481 branches.

Figure 1 presents the 3D ventilation network of Lupeni mine unit. Figures 2 to 6 present details from the ventilation network

of Lupeni mine unit, representing the areas of active longwalls with undermined coal bed Panel 1/3/II Sublevel II, Panel 1/3/II Sublevel III, Panel 3/3/V and the longwall with mechanized complex Panel 2C/3/V.

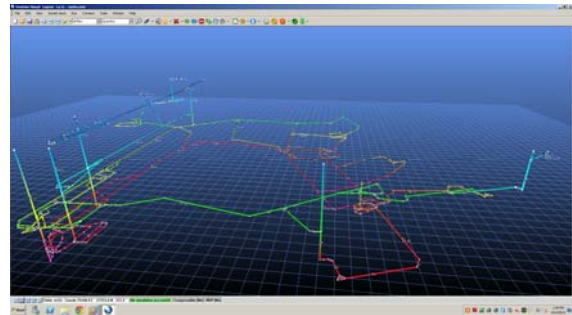


Fig. 1. 3D ventilation network of Lupeni mine unit

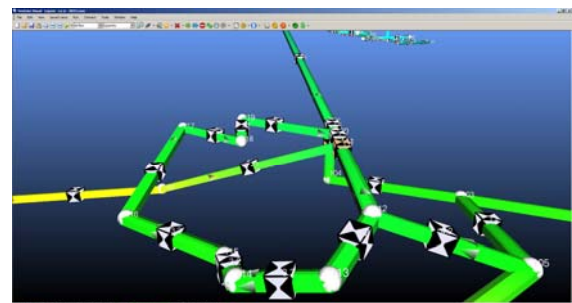


Fig. 2. Detail-longwall with undermined coal bed Panel 1/3/II Sublevel II

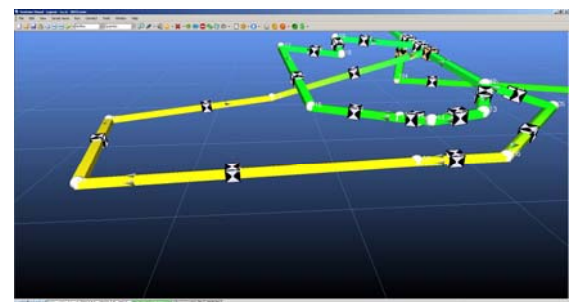


Fig. 3. Detail-longwall with undermined coal bed Panel 1/3/II Sublevel III

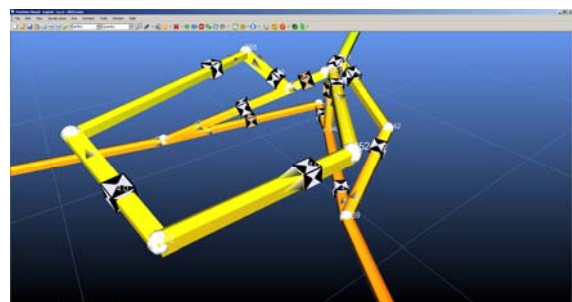


Fig. 4. Detail-longwall with undermined coal bed Panel 11/3/V

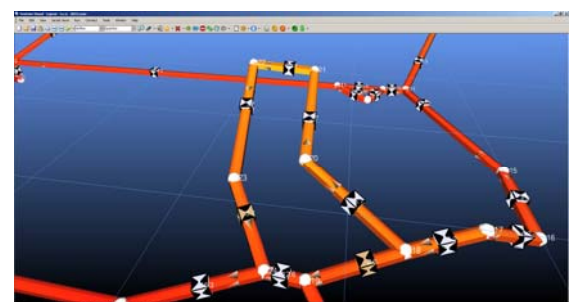


Fig. 5. Detail-longwall with undermined coal bed Panel 3/3/V

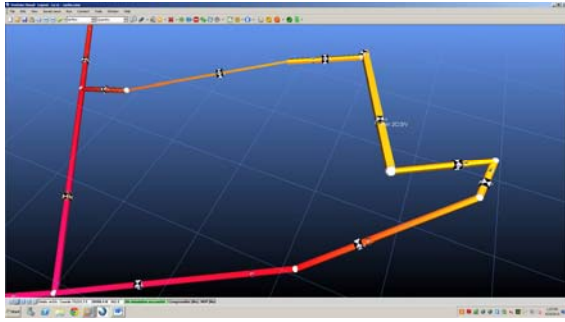


Fig. 6. Detail-longwall with mechanized complex Panel 2C/3/V

Following the ventilation network's solving resulted the following:

- Air flow on the fresh air supply circuit at horizons 650, 480, 400, 300, branches with unique number 587, 267, 481, 410, 343, 115, 288, was of 85.4 m³/s.
- Air flow at the level of the longwall with undermined coal bed no. 1, seam 3, bl. II Sublevel II, with unique number 742 was of 3.2 m³/s.
- Air flow at the level of the longwall with undermined coal bed no. 1, seam 3, bl. II Sublevel III, with unique number 732 was of 3.2 m³/s.
- Air flow at the level of the longwall with undermined coal bed no. 11, seam 3, bl. V, with unique number 663 was of 4.0 m³/s.
- Air flow at the level of the longwall with undermined coal bed no. 3, seam 3, bl. V, with unique number 634 was of 3.7 m³/s.
- Air flow at the level of the longwall with undermined coal bed no. 2C, seam 3, bl. V, with unique number 623 was of 6.6 m³/s.
- On the return air exhausting circuit related to longwall no. 1 seam 3, bl. II, Sublevel II, with unique number 753, air flow was 8.7 m³/s.
- On the return air exhausting circuit related to longwall no. 1 seam 3, bl. II, Sublevel III, with unique number 753, air flow was 8.6 m³/s.
- On the return air exhausting circuit related to longwall no. 11 seam 3, bl. V, with unique number 386, air flow was 8.1 m³/s.
- On the return air exhausting circuit related to longwall no. 3 seam 3, bl. V, with unique number 645, air flow was 16.3 m³/s.
- On the return air exhausting circuit related to longwall no. 2C seam 3, bl. V, with unique number 629, air flow was 10.1 m³/s.
- At mine level, branches with unique number 216 and 568 it was of 83.7 m³/s.
- At ventilation network station level, with unique number 569 and 593 was of 85.4 m³/s.

Conclusions

The main measure for ensuring optimal occupational health and safety conditions in underground hard coal mining is the achievement of proper ventilation.

For achieving an efficient ventilation at the level of each mine working there is imposed the optimization of air flow repartition in each branch of the network, fact due to which is required the solving of the entire mine's ventilation network.

For modelling and solving the very complex ventilation network of Lupeni mine unit was used VENTSIM Visual Advanced software.

For solving the ventilation network of Lupeni mine were inserted 386 junctions and 481 branches.

Results obtained from the ventilation network's solving highlight the fact that at the level of the ventilation network is circulated an air flow of 85.4 m³/s, through the two main ventilation stations, Central Rising and Shaft 1 East. For the level of longwalls were obtained the following results:

- Air flow at the level of the longwall with undermined coal bed no. 1, seam 3, bl. II Sublevel II, with unique number 742 was of 3.2 m³/s.
- Air flow at the level of the longwall with undermined coal bed no. 1, seam 3, bl. II Sublevel III, with unique number 732 was of 3.2 m³/s.
- Air flow at the level of the longwall with undermined coal bed no. 11, seam 3, bl. V, with unique number 663 was of 4.0 m³/s.
- Air flow at the level of the longwall with undermined coal bed no. 3, seam 3, bl. V, with unique number 634 was of 3.7 m³/s.
- Air flow at the level of the longwall with undermined coal bed no. 2C, seam 3, bl. V, with unique number 623 was of 6.6 m³/s.

References

- Annual ventilation project*, Lupeni mine unit, Romania, 2015.
- Baltaretu, R., Teodorescu, C. *Ventilation and Occupational Safety in Mines*, Didactical and Pedagogical Publishing House, Bucharest, Romania, 1971, (in Romanian).
- Ciocea, D. *Diminishing the explosion risk in Jiu Valley hard coal mines through the computerized management of ventilation networks*, INSEMEX Research study, Petrosani, Romania, 2011, (in Romanian).
- Ciocea, D., Lupu, C., Gherghe, I. *Guide for dimensioning industrial ventilation installations*, INSEMEX Publishing house, Petrosani, Romania, 2013, (in Romanian).
- Covaci, S. *Underground mining exploitation*, Vol I, Didactical and Pedagogical publishing house, Bucharest, Romania, 1983, (in Romanian).
- Craciunescu, B., Mustata, T., Marinica, I. *Framework methods for the exploitation of coal seams from Jiu Valley coal basin*, ICPM Research study, Petrosani, Romania, 1993, (in Romanian).
- Gherghe, I. *Rationalization of ventilation networks in mines from Jiu Valley in terms of their restructuring and following the closure of inactive areas*, INSEMEX Research study, Petrosani, Romania, 2004, (in Romanian).
- Le Roux, W. L. *Notes on mine environmental control*, The MVS of South Africa, 1990.
- Patterson, A.M., *The Mine Ventilation Practitioner's DATA BOOK*, M.V.S. of South Africa, 1992.
- Teodorescu, C., Gontean, Z., Neag, I. *Mining Ventilation*, Technical Publishing House, Bucharest, Romania, 1980, (in Romanian).
- User Guide*, Ventsim Visual Advanced, 2012.

Recommended for publication by Editorial board.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЕСТЕСТВЕНАТА И МЕХАНИЧНА ВЕНТИЛАЦИЯ НА ТРАНСПОРТЕН ТУНЕЛ

Елена Власева, Захари Динчев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, elena@mgu.bg; zdinchev@gmail.com

РЕЗЮМЕ. За вентилация на транспортни тунели често се прилага надлъжна схема на проветряване. При тази схема метеорологичните фактори при порталите оказват влияние за естественото генериране на въздушни течения. Посоката и големината на тези течения зависят от няколко фактора, които ги променят денонощно и/или сезонно. Преодоляване на тази променливост се постига с изграждане на механична вентилация, в разчетите на която следва да се отчете участието на естествените течения. Статията разглежда типични конфигурации за изчисляване и оценяване на посоката и големината на генерираните течения при съпосочност или противоположност на трафика, естествената и механична вентилация. Показани са идеи за оптимизиране на разходите за механична вентилация при съблюдаване на факторите на окръжаващата среда.

Ключови думи: вентилация на транспортни тунели; естествено проветряване; механична вентилация, butalen efekt

NATURAL AND MECHANICAL VENTILATION INTERACTION IN ROAD TUNNELS

Elena Vlasseva, Zahari Dinchev

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, elena@mgu.bg; zdinchev@gmail.com

ABSTRACT. For road tunnel ventilation often is applied longitudinal scheme. It imposes significant influence of meteorological factors around tunnel portals which lead to naturally generated flows. Their direction and amount change seasonably or/and daily. Due to this variability natural ventilation need to be combined with mechanical one. Its design should take into account natural condition in order to be more effective. This paper presents typical configurations for calculation and evaluation of generated flows, assuming unidirectional and opposite directions between traffic, natural and mechanical ventilation. Some ideas for expenses for ventilation optimization under different ambient conditions are shown.

Key words: road tunnels ventilation, natural ventilation, mechanical ventilation, piston effect

Въведение

Вентилацията на транспортните тунели е важна част от безопасната експлоатация на тези съоръжения. Схемите по които може да се осъществи тази дейност са различни (Власева, 2014, Норми за проектиране 2014). Една от най-често прилаганите схеми (предимно за тунели с дължина до 3-4 km) е надлъжната. При една от нейните конфигурации въздухът постъпва през единия портал, придвижва се по дължината чрез струйни вентилатори и се отделя или през другия портал или през специално изградени вентилационни съоръжения (вертикални, наклонени или хоризонтални изработки). Тази схема на проветряване се влияе от метеорологичните условия извън тунела. Сезонно или денонощно тези условия се променят и са в зависимост от микроклиматичните условия в тунела, върху които от друга страна влияят транспортния поток и отделените от превозните средства вредности. В резултат от всички тези явления могат да се получат взаимно влияещи си течения, обусловено от:

- Естествената тяга от разлики в температурата на въздуха извън и вътре в тунела;
- Бутален ефект от движението на транспортните средства;
- Механична вентилация, организирана за изнасянето на отделените в тунела вредности.

Естествената тяга и буталният ефект са с променливи параметри по големина и посока, докато механичната вентилация може да се контролира и по посока и по големина.

Може да се наблюдават следните случаи:

- Естествената тяга съвпада с посоката на трафика, но механичната вентилация е в обратна посока (напр. двупосочни тунели);
- Естествената тяга и механичната вентилация са съпосочни, но трафика е в обратната посока;
- Буталният ефект и механичната вентилация са с една посока, а естествената тяга е противоположна.

Анализираните по-горе случаи са представени в доклада. Размера и взаимодействието между явленията е демонстрирано с примерни изчисления. Направени са важни изводи и препоръки за осигуряване на нормална атмосфера в тунела с по-малки разходи.

Основни зависимости

Включват определяне на естествени течения от денивелация между порталите, температурни разлики, влияние на вятъра, бутален ефект, както и параметрите на

механичната вентилация загуби на налягане от триене, напор и дебит за монтирани мощности. Тези течения се определят чрез определяне на разлики в налягането, предизвикани от различни фактори, както следва:

- От разликите в температурите (плътностите) на въздуха

$$P_t = \Delta \rho g \Delta H, \text{Pa} \quad (1)$$

$$\Delta \rho = (\rho_{out} - \rho_{in}), \text{kg/m}^3$$

P_t – естествена тяга в резултат на разликите в температурите (плътностите) на въздуха, Pa

ρ_{out} – плътност на въздуха извън тунела, kg/m^3 ;

ρ_{in} – средна плътност на въздуха в тунела, kg/m^3 ;

ΔH – разлика на геодезичните височини между двата портала, m

- От вятъра при входа/изхода на тунела

$$P_w = \frac{1}{2} \rho_{out} U_w^2 \cos^2(\beta) \text{sign}(\cos(\beta)), \text{Pa} \quad (2)$$

P_w – естествена тяга от действието на вятъра при поратлите, Pa

U_w – скорост на вятъра, m/s

β – ъгъл между вектора на скоростта на вятъра и оста на тунела, deg

- От разлика в барометричното налягане между порталите

$$P_{Bar} = P_1 - P_2 \quad (3)$$

P_1 – Атмосферно налягане на първия портал на тунела, Pa

P_2 – Атмосферно налягане на втория портал на тунела, Pa

- Бутален ефект от движещи се превозни средства
А) Съпосочно движение на превозни средства в тунела и въздушния поток (Road tunnel, 2004):

$$P_{piston}^{(+)} = \frac{1}{2} \frac{\rho_{in}}{S_t} (N_{pc} S_{pc} if_{pc} + N_{hv} S_{hv} if_{hv}) (V_v - V_t)^2 \quad (4a)$$

Б) Насрещно движение на превозни средства в тунела спрямо въздушния поток:

$$P_{piston}^{(-)} = \frac{1}{2} \frac{\rho_{in}}{S_t} (N_{pc} S_{pc} if_{pc} + N_{hg} S_{hg} if_{hg}) (V_v + V_t)^2 \quad (4b)$$

където:

N_{pc} – брой леки автомобили, %/100;

N_{hg} – брой товарни и лекотоварни автомобили, %/100;

S_{pc} – площ на обтичане на лек автомобил, m^2 ;

S_{hg} – площ на обтичане на товарен автомобил, m^2 ;

if_{pc} – коефициент на обтичане за лек автомобил, -

if_{hg} – коефициент на обтичане за товарен автомобил, -

V_v – скорост на движение на автомобилите, m/s;

V_t – скорост на въздушното течение в тунела, m/s;

S_t – напречно сечение на тунела, m^2

Скоростта на въздушното течение в тунела V_t , респективно вентилационния дебит, се определя от изчисленията за необходими и достатъчни количества въздух за поддържане на безопасна среда в тунела и изнасяне на отделените в него вредности (Власева Е., 2014). Тази стойност се използва и във формулите, записани по-нататък в текста.

- Загуба на налягане от триене при движение на въздуха в тунела – местни и линейни съпротивления:

$$P_{fr} = \left(\lambda \frac{L}{D_e} + \xi + 1 \right) \rho_{in} V_t^2, \text{Pa} \quad (5)$$

L – дължина на тунела, m

D_e – еквивалентен диаметър на тунела, m

λ – безразмерен коефициент на триене

ξ – сумарен коефициент на местните съпротивления (вход, изход, завой и др);

Друга важна характеристика, свързана с осъществяване на надлъжна вентилация е депресията, която създава един струен вентилатор. Определяне на този параметър може да се извърши по няколко зависимости (6, 6а, 6б). В тях участват фабричните характеристики на струен вентилатор, а именно:

- Енергия (тласък, тяга) – S_{st} (статична), N
- Мощност N_{JF} , kW
- Скорост на изтичане на струята V_{JF} , m/s;
- Обемен дебит Q_{JF} , m^3/s ;
- Инсталационен фактор $k_{JF} \in (0.85 \div 0.95)$ в зависимост от начина на монтаж на вентилатора
- Диаметър на корпуса на струйния вентилатор d , mm;
- S_{JF} , m^2 площ на изходящия отвор на струйния вентилатор.

- Налягане, създавано от струен вентилатор ΔP_{JF} , Pa

$$\Delta P_{JF} = \frac{k_{JF}}{S_t} \left(1 - \frac{V_t}{V_{JF}} \right) S_{st}, \text{Pa} \quad (6)$$

$$\Delta P_{JF} = k_{JF} \frac{\rho_{in} Q_{JF} V_{JF}}{S_t} \left(1 - \frac{V_t}{V_{JF}} \right) \quad (6a)$$

$$\Delta P_{JF} = k_{JF} \rho_{in} (V_{JF} - V_t) V_{JF} \frac{S_{JF}}{S_t} \quad (6b)$$

По зависимости (6) – (6б) се получават аналогични резултати. Записани са и трите израза за пълнота на изложението, защото се срещат в различни литературни източници (O'Gorman et al 2012, Jacques E. et al. 1999).

По зависимости (1, 2 и 3) се определя т.н. естествена тяга, по зависимости (4а и 4б) – буталния ефект от

движението на транспортните средства, по (5) – загубата на налягане от триене, която трябва да се преодолее или от естествената тяга или/и от механичната вентилация.

Взаимодействие между естествената и механична тяга

Естествената тяга е променлива по посока и големина при променливи външни (метеорологични) фактори и микроклиматични условия в тунела. Общата величина на естествената тяга може да се запише като:

$$P_{nat} = \pm P_t \pm P_w \pm P_{bar} \quad (7)$$

В зависимост от желаната посока на вентилационния поток стойността на естествената тяга може да е с отрицателен знак, т.е. да действа срещу течението, което проектантът желае да осъществи.

Депресията в тунела (ΔP_{tu}) трябва да преодолява загубите на налягане от триене и да отчита влиянието на естествените фактори. Загубата на налягане от триене е винаги с положителен знак, докато останалите параметри са с променлив знак:

$$\Delta P_{tu} = P_{fr} \pm P_t \pm P_w \pm P_{piston} \quad (8)$$

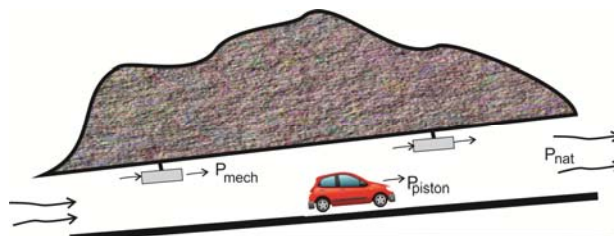
Ако естествена тяга е противоположна по посока с проектираната вентилация създадената депресия в тунела трябва да я преодолее. Това означава че в общия баланс за (ΔP_{tu}) естествената тяга е с положителен знак.

Стойността на (ΔP_{tu}) е по-голяма и следва да се предвидят по-големи мощности за механична вентилация за да се постигнат желаните резултати. При съпосочна естествена тяга допълнителните мощности може да са по-малки. Балансът на взаимодействието между влиянието на естествените фактори и резултантната депресия се получава от следните течения:

- Течение от естествена тяга (P_{nat});
- Течение от буталния ефект на трафика (P_{piston});
- Необходима посока на въздушното течение (P_{mech}), определена при избора на схема за проветряване (Власева, Е.В., 2014; Норми за проектиране на пътни тунели, 2014).

Тези три течения може да са съпосочни, но може и някои от тях да са с противоположно направление, особено спрямо желаната посока, определена по проекта за вентилация (P_{mech}). Последователно са представени зависимостите при различните конфигурации на тези течения.

- *Резултантно налягане за проветряване на тунела при съпосочно движение на теченията (фиг.1):*

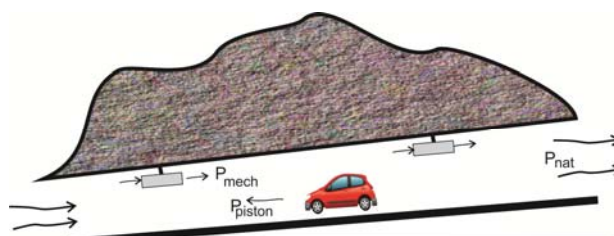


Фиг.1. Съпосочно движение (трафик, естествена тяга, възходящо проветряване)

Съпосочността на теченията подпомага работата на механична вентилация. Резултантната депресия се получава от загубите от триене, намалена с буталния ефект и естествената тяга:

$$\Delta P_{tu} = P_{fr} - P_{nat} - P_{piston}^{(+)}, Pa \quad (9a)$$

- *Необходимо налягане за проветряване на тунела при насрещно движение на трафика спрямо въздуха (фиг.2):*



Фиг.2. Противоположно движение трафик - естествена тяга при възходящо проветряване

При този случай противоположността на трафика създава допълнително затруднение за реализиране на общата депресия на тунела (ΔP_{tu}) и затова се прибавя в баланса:

$$\Delta P_{tu} = P_{fr} - P_{nat} + P_{piston}^{(-)}, Pa \quad (9b)$$

Балансовото налягане при двупътен тунел се отчита по зависимост (9в):

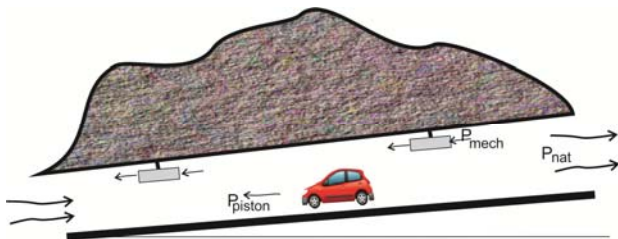
$$\Delta P_{tu} = P_{fr} - P_t \pm P_{w1} \mp P_{w2} - P_{piston}^{(+)} + P_{piston}^{(-)}, Pa \quad (9в)$$

където: P_{w1} е налягането от вятъра при единия портал;

P_{w2} е налягането от вятъра при другия портал;

Какъв знак да се вземе при порталите зависи от конкретните условия.

- *Резултантно налягане при низходящо проветряване (естествена тяга противоположна по посока с трафика и механичната вентилация) (фиг.3)*

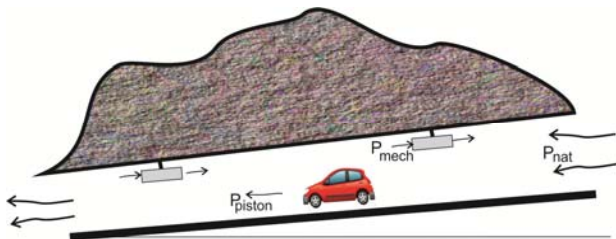


Фиг.3. Противоположно движение трафик - естествена тяга при низходящо проветряване

При този случай противоположността на естествената тяга създава допълнително затруднение за реализиране на общата депресия на тунела (ΔP_{tu}) и затова се прибавя в баланса, а съпосочия с механичната вентилация бутален ефект се изважда:

$$\Delta P_{tu} = P_{fr} + P_{nat} - P_{piston}^{(+)}, \text{ Pa} \quad (9г)$$

- Резултатно налягане при възходящо проветряване (естествена тяга и трафик противоположна по посока с механичната вентилация) (фиг.4)



Фиг.4. Възходящо проветряване – обратна естествена тяга и трафик

$$\Delta P_{tu} = P_{fr} + P_{nat} + P_{piston}^{(-)}, \text{ Pa} \quad (9д)$$

При този случай противоположността на естествената тяга създава допълнително затруднение за реализиране на общата депресия на тунела (ΔP_{tu}) и затова се прибавя в баланса, както и обратния на механичната вентилация трафик.

Алгоритъм за определяне на вентилаторните мощности

Анализът на получените резултати за (ΔP_{tu}) довежда до следния алгоритъм за определяне на необходими вентилаторни мощности:

- Ако $\Delta P_{tu} < 0$ то тунелът може да се проветрява без допълнителна механична тяга; естествените течения преодоляват загубите от триене и осигуряват проектно определената скорост респективно вентилационен дебит за осигуряване на безопасен микроклимат в тунела;
- Ако $\Delta P_{tu} > 0$ то тунелът се нуждае от допълнителна механична тяга за преодоляване на загубите на налягане.

Допълнителната механична тяга за организиране на надлъжна вентилация със струйни вентилатори зависи от вида и параметрите на избраните вентилатори и от

депресията, която такъв вентилатор създава (зависимости 6, 6а, 6б). Броят струйни вентилатори, необходими за да преодолеят определената загуба на налягане ΔP_{tu} и да осигурят проектните дебита се изчислява по зависимостта:

$$N_{JF} = \frac{\Delta P_{tu}}{\Delta P_{JF}} \quad (10)$$

където:

N_{JF} е брой струйни вентилатори, всеки от които създава депресия ΔP_{JF} .

Илюстрация на представените изчислителни зависимости, както и размера на генерираните налягания и течения са демонстрирани с примерни решения, показани в следващия параграф.

Примерни решения

Входни данни

Тунел с дължина $L = 2000 \text{ m}$, сечение $S_t = 67,5 \text{ m}^2$ и периметър $\Gamma_t = 32 \text{ m}$ е с денивелация $\Delta H = 20 \text{ m}$ и с наклон 1%. Трафика е 429 veh/day за всяка лента на тунела. Структурата на трафика е 71% леки автомобили ($N_{PC} = 0,71$) и 29% тежкотоварни автомобили ($N_{HGV} = 0,29$). Скоростта на вентилационното течение V_t е избрано за три особени случая:

- минимална скорост 1 m/s;
- критична скорост при пожар в тунела 3 m/s;
- максимална скорост 6 m/s.

Вентилационните изчисления са направени със струйни вентилатори TAS11,2 на немската фирма TLT-Turbo GmbH. Вентилаторите са реверсивни и са със следните характеристики (Табл.1):

Таблица 1. Данни за струйните вентилатори

| | | |
|--------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Sst = 1400 N | $N_{JF} = 50 \text{ kW}$ | |
| d = 1120 mm | $S_{JF} = 0,98 \text{ m}^2$ | $L_{JF} = 1100 \text{ mm}$ |
| $Q_{JF} = 33,9 \text{ m}^3/\text{s}$ | $v_{JF} = 34,4 \text{ m/s}$ | $k_{JF} = 0,9$ |

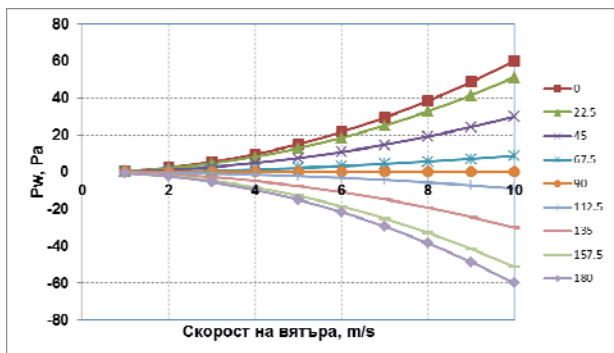
Изчисленията са направени за студен и топъл период, както и за двупосочно движение, което се налага при планов или аварийен ремонт на едната тунелна тръба. Данните са показани в табл.2.

Таблица 2. Температурни данни

| Студен период | Топъл период |
|---|--|
| $t_{out} = 5^\circ \text{ C}; t_{in} = 15^\circ \text{ C};$ | $t_{out} = 25^\circ \text{ C}; t_{in} = 15^\circ \text{ C};$ |
| $\rho_{out} = 1,27 \text{ kg / m}^3;$ | $\rho_{out} = 1,18 \text{ kg / m}^3;$ |
| $\rho_{in} = 1,22 \text{ kg / m}^3;$ | $\rho_{in} = 1,22 \text{ kg / m}^3;$ |
| $P_{atm} = 978 \text{ hPa}$ | $P_{atm} = 970 \text{ hPa}$ |

Обърнато е внимание на ориентацията на портала спрямо посоката и големината на ветровете. На фиг. 5 са показани нивата на генерираната ветрова тяга при скорости на вятъра от 1 до 10 m/s при различни ъгли

между оста на тунела (портала) и посоката на вятъра. Най-високи стойности се получават при съпосочност на ориентацията на портала и посоката на вятъра ($\beta = 0^\circ$) - до 60 Pa и съответно най-ниски при противоположност на двете посоки ($\beta = 180^\circ$). Този резултат е много показателен и обуславя необходимост от специализирани метеорологични измервания на местата на порталите за продължителен период, включващ топъл и студен сезон. Изчисленията са извършени с ъгъл 45° и вятър със скорост 3 m/s.



Фиг.5. Ветрова тяга при порталите при различни скорости на вятъра и ъгъл спрямо портала

Студен период

Посоката на естествената тяга при студен период е с положителен знак, т.е. е от околната среда към вътрешността на тунела. Резултатите за необходимостта от механична вентилация и броя на струйните вентилатори при различните конфигурации на теченията (съпосочност и/или противоположност) са представени в табл.3.

Таблица 3. Резултати – студен период

| | Vt = 1 m/s | Vt = 3 m/s | Vt = 6 m/s |
|--|--|---|--|
| | $\Delta P_{tu} < 0$ за всички скорости на трафика | $\Delta P_{tu} > 0$ само при трафик до 10 km/h | $\Delta P_{tu} > 0$ до 50 km/h $N_{JF} \in (2 \div 7)$ |
| | $\Delta P_{tu} > 0$ $N_{JF} \in (4 \div 25)$ | $\Delta P_{tu} > 0$ $N_{JF} \in (12 \div 32)$ | $\Delta P_{tu} > 0$ $N_{JF} \in (35 \div 48)$ |
| | $\Delta P_{tu} < 0$ за всички скорости на трафика | $\Delta P_{tu} > 0$ до 20 km/h $N_{JF} = 3$ | $\Delta P_{tu} > 0$ до 60 km/h $N_{JF} \in (3 \div 8)$ |

Легенда: трафик механична вентилация естествена вентилация

Минимална скорост $Vt = 1$ m/s сравнително лесно се реализира. При съпосочност на теченията на трафика и вентилацията, даже и при противоположна естествена тяга не се налага включване на струйни вентилатори. Когато обаче трафика е противоположен на желаната посока в зависимост от скоростта на трафика се налага включване на вентилатори в различни конфигурации. При по-ниските скорости на трафика броят е от 4 до 10, а при по-високите

достига до 25. При по-високите скорости на вентилационното течение (3 и 6 m/s) резултатите са доста по-различни. Даже и при съпосочност на трафика и вентилационното течение за скорости след 50 km/h се налага включване на вентилатори около 6-7 на брой. При противоположност на трафика и желаната посока на течението броят на вентилаторите за осигуряване както на критичната скорост, така и на максималната драстично се увеличава: 12 до 32 на брой при 3 m/s и 35 -48 при 6 m/s.

Топъл период

Посоката на естествената тяга при топъл период е с отрицателен знак, т.е. е от вътрешността на тунела към околната среда низходящо (фиг.4.) Резултатите за необходимостта от механична вентилация и броят на струйните вентилатори при различните конфигурации на теченията (съпосочност и/или противоположност) са представени в табл.4.

Таблица 4. Резултати –топъл период

| | Vt = 1 m/s | Vt = 3 m/s | Vt = 6 m/s |
|--|---|---|--|
| | $\Delta P_{tu} < 0$ При всички скорости на трафика | $\Delta P_{tu} > 0$ само при трафик до 20 km/h | $\Delta P_{tu} > 0$ до 50 km/h $N_{JF} \in (3 \div 7)$ |
| | $\Delta P_{tu} > 0$ $N_{JF} \in (5 \div 26)$ | $\Delta P_{tu} > 0$ $N_{JF} \in (13 \div 33)$ | $\Delta P_{tu} > 0$ $N_{JF} \in (32 \div 49)$ |
| | $\Delta P_{tu} < 0$ При всички скорости на трафика | $\Delta P_{tu} > 0$ до 20 km/h $N_{JF} = 1$ | $\Delta P_{tu} > 0$ до 60 km/h $N_{JF} \in (2 \div 7)$ |

Легенда: посока на трафик механична вентилация естествена вентилация

Получените резултати са доста сходни с тези за студен период. В този случай естествената тяга определя низходящо течение, което е с обратна посока на възходящото вентилационно течение. Прави впечатление, че определящо при необходимостта от вентилационни мощности е противоположната посока трафик-основно течение. Това още веднъж потвърждава неписаното правило за съпосочност на трафика и вентилационното течение. Ако тунелът се състои от две тръби в едната трябва да се осъществи възходящо течение, а в другата – низходящо, за да се следва трафика. Остава открит въпросът за недопускане на рециркулация от едната тръба на тунела в другата.

Заклучение

Анализът на получените резултати показва, че вентилацията на тунел е динамична система, особено когато зависи от атмосферните условия, какъвто е случаят с надлъжната вентилация със струйни вентилатори. С най-големи мощности се осигурява желаната посока на вентилационния въздух при насрещно движение на трафика. При двупосочно движение буталният ефект на

противоположно движещите се превозни средства се неутрализира до около 60 Pa и основно вентилационно течение е трудно да се осъществи със струйни вентилатори. Това означава, че при затваряне на едната тръба за ремонт и организиране на двупосочен трафик в другата тръба, трябва да се помисли за спомагателни вентилационни режими, които следва да се осигурят с други средства, а не със струйни вентилатори. Управление на вентилацията в зависимост от моделираните течения и включване на мощности при необходимост може да намали съществено разходите за електроенергия.

Литература

Власева, Е.В. Схеми за проветряване на автотунели// Годишник на МГУ, Том 57, Св.ІІ, 2014, стр. 53-58.
Власева, Е. *Оразмеряване вентилацията на тунел*, Сборник с доклади, Четвърта национална научна

конференция с международно участие, Девин, 23-26 септ. 2014, с. 233, ISBN 1314-7056.

Власева, Е. и др., Норми за проектиране на пътни тунели, гл. 8. Вентилация, Приложение 8.1. Методически указания за оразмеряване на вентилацията на пътни тунели, АПИ, 2014.

O'Gorman S., Nuttall R., Purchase A., An Investigation of Longitudinal Ventilation for Short Road Tunnels with High Fire HRR, 6th International Conf. "Tunnel Safety and Ventilation" 2012, Graz, pp. 149- 155.

Jacque E., P. Wauters, Improving of Ventilation Efficiency of Jet Fans in Longitudinally Ventilated Rectangular Ducts, Proc. of the US Mine Vent. Symp., 1999.

Road Tunnel, Standard, Norwegian Public Roads Administration, 2004, ISBN 82-7207-540-7.

Статията е рецензирана от проф. Михаил Михайлов и препоръчана за публикуване от кат. „Руднична вентилация и техническа безопасност“.

ПРОГНОЗИРАНЕ ЗАМЪРСЯВАНЕ НА ВЪЗДУХА В МИНЕН РАЙОН С ПРАХ ЧРЕЗ ИЗКУСТВЕНА НЕВРОННА МРЕЖА

Веселин Христов¹, Радостин Каракерезов², Станислав Топалов³

¹ Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, veso@mgu.bg

² "КЕЙ ПИ АР ДЖИ" ЕООД, София, karakerezov@kprg.bg

³ Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, stopalov@gmail.com

РЕЗЮМЕ. Въз основа на данните за замърсяването на въздуха с прах в четири измервателни станции в района на гр. Стара Загора са обучени невронни мрежи. Установено е, че качеството на обучение на мрежите позволява прогнозиране замърсяването в зависимост от силата и посоката на вятъра и деня от годината. Създадена е програма реализираща невронните мрежи, позволяваща прогнозирането да се извършва от еколозите в станциите.

Ключови думи: невронни мрежи, замърсяване с прах, прогнозиране, минен район

DUST AIR POLLUTION PREDICTING IN A MINING AREA BY ARTIFICIAL NEURAL NETWORK

Veselin Hristov¹, Radostin Karakerezov² Stanislav Topalov³

¹ University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, veso@mgu.bg

² KPRJ Ltd, Sofia, karakerezov@kprg.bg

³ University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, stopalov@gmail.com

ABSTRACT: Neural networks are trained based on dust air pollution data in four measuring stations near the town Stara Zagora. It was found that the quality of training networks is allowing pollution forecasting depending on the strength and direction of the wind and the day of the year. A program realizing the neural networks was created that allows forecasting to be performed by ecologists at the stations.

Key words: neural networks, dust air pollution, prediction, mining area

Увод

Прахът е основен атмосферен замърсител на въздуха. Вредният му здравен ефект зависи главно от размера и химичния състав на суспендираните прахови частици, от адсорбираните на повърхността им други химични съединения, в това число мутагени, ДНК - модулатори и др., както и от участъка на респираторната система, в която те се отлагат.

На базата на взети от Изпълнителна агенция по околната среда – РИОСВ Стара Загора ежедневни данни

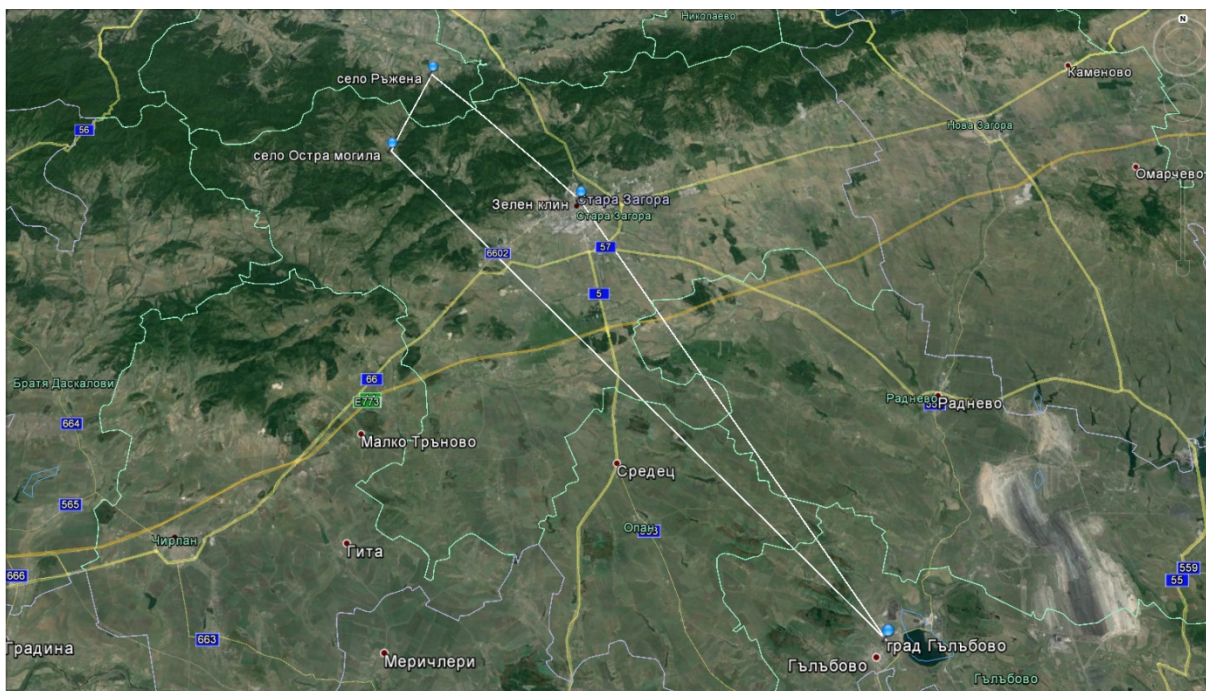
за регистрираните измервания на фини прахови частици под 10 µm (ФПЧ₁₀) на атмосферния въздух за 2011 и 2012 години в района на гр. Стара Загора и региона на промишления комплекс „Марица изток“ се предлага подход за прогнозиране на разпространението на изследвания показател с отчитане влиянието на ветровете. Данните са взети в следните пунктове: Автоматична измервателна станция (АИС) гр. Гълъбово, Диференциалната оптична абсорбционна спектроскопия (ДОАС) с. Остра могила, ДОАС с. Ръжена и АИС Зеления клин - гр. Стара Загора (фигура 1). В таблица 1 са систематизирани данните, измерени през двете изследвани години.

Таблица 1. Систематизирани данни от измерванията в четирите пункта

| Пункт | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------|-----|-----|---------------|-------------|
| АИС „Гълъбово“ | 701 | 129 | 125.0 / 126.0 | 40.0 / 33.4 |
| ДОАС „Остра могила“ | 712 | 17 | 70.3 / 59.3 | 24.2 / 22.3 |
| ДОАС „Ръжена“ | 728 | 69 | 103.5 / 90.1 | 26.9 / 23.3 |
| АИС „Зеления клин“ | 722 | 72 | 122.3 / 96.9 | 32.2 / 33.5 |

Легенда за колоните на таблица 1

1 – брой регистрирани данни в 24-часови концентрации; 2 – брой превишавания на ПДК [50 µg/m³]; 3 – максимална измерена средночасова концентрация [µg/m³] (2011 / 2012); 4 – средна годишна концентрация [µg/m³] (2011 / 2012).



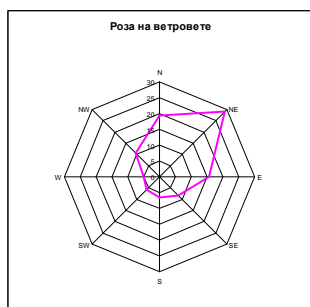
Фигура 1. Местоположение на четирите измервателни станции

Общото състояние на проблема за замърсяване с фини прахови частици е видимо от таблицата. Забелязва се, че замърсяване има в четирите измервателни станции, като минимално е в ДОАС „Ръжена“ (максимално отдалечена от предполагаемия замърсител), а максимално е в АИС „Гълъбово“ (до предполагаемия замърсител). Качеството на атмосферния въздух в района на Община Гълъбово, Община Стара Загора и отчасти Община Казанлък се формира предимно с определящото влияние на следните антропогенни дейности - промишлени производства, транспортна дейност, отопление (битово и комунално), селскостопански дейности и др.

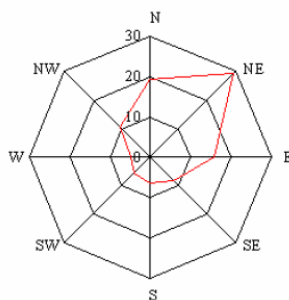
Най-голямо влияние върху качеството на въздуха оказва дейността на енергийния комплекс „Марица Изток“ [Димов

Ст., Ст. Топалов, 1992]. Част от комплекса е разположена на територията на Община Раднево - комплекс „Мини Марица изток“ и ТЕЦ „Марица изток 2“ ЕАД.

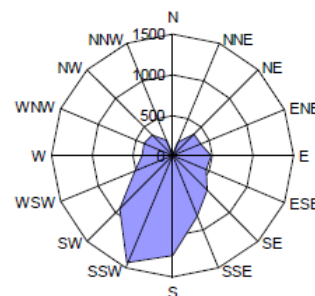
За разпространението на праховите замърсители, изхвърляни в атмосферния въздух вятърът е най-значимият метеорологичен фактор. Концентрацията на замърсителите от постоянно действащи източници е обратно пропорционална на скоростта на вятъра, а ако той е устойчив по посока - замърсяването е по-голямо, отколкото при вятър с променлива посока [Christov V., St. Dimoff, 1995]. На фигура 2 са показани розите на ветровете (най-устойчивите посоки) за трите общини, в които се намират четирите станции.



Община Гълъбово



Община Стара Загора (Зелен клин и Остра могила)

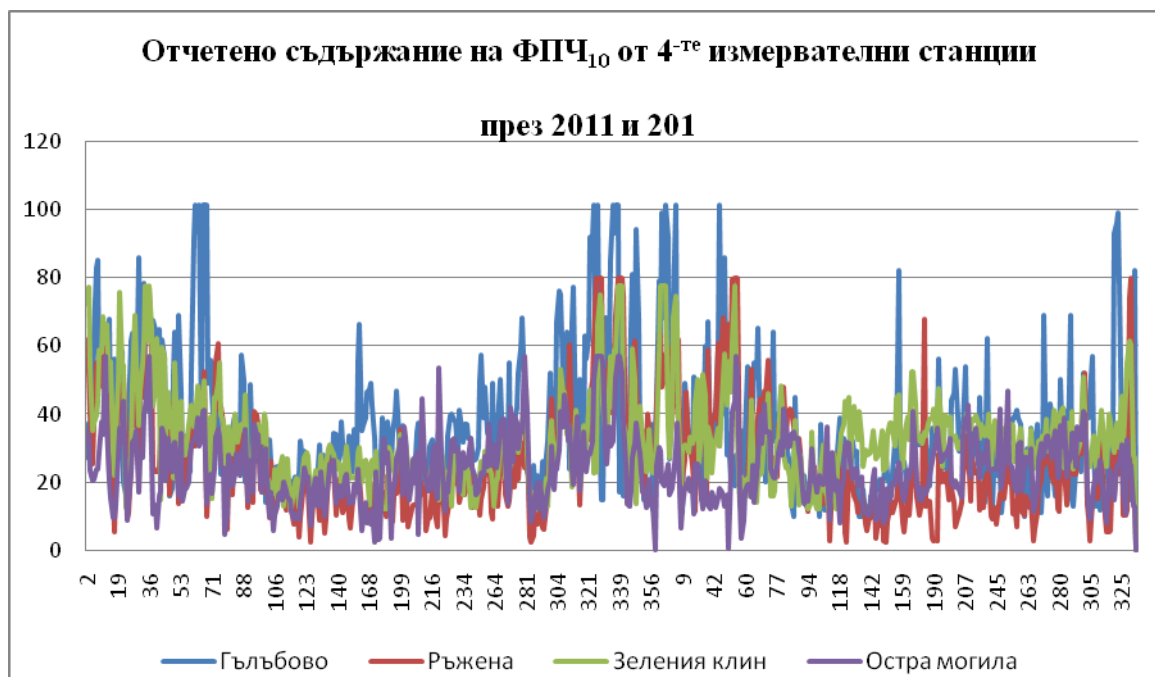


Община Казанлък (Ръжена)

Фигура 2. Роза на ветровете по общини

Разглеждайки концентрацията на прах в четирите пункта по дни (фигура 3) се вижда наличието на известна сезонност - по-висока концентрация през зимния период и

по-ниска - през летния. Това съответства на интензитета на работата в мините и топлоелектрическите централи в комплекса „Марица изток“.



Фигура 3. Съдържание на ФПЧ₁₀ за изследвания период по дни

Прогнозиране чрез изкуствени невронни мрежи на замърсяването с фини прахови частици

Някои от основните предимства при използване на невронни мрежи за оценка и прогноза на съдържанието на ФПЧ₁₀ в минен район могат да бъдат обобщени, както следва:

- Приложението на метода е еднакво за всички райони и той може да бъде използван за пространствено разположен набор от данни.
- Възможно е използването на друга входна информация като допълнение към данните за местоположението, (например климатични данни), като се добавят допълнително входове към вече използваните в невронната мрежа - не е необходима промяна в основата на метода.
- Методът не изисква построяване на сложни математични модели като прави няколко предположения за статистическото разпределение на данните.

Изхождайки от наличните данни за замърсяването с ФПЧ₁₀ в четирите станции и от определената значимост върху разпространението на праховите частици на факторите: сила на вятъра, посока на вятъра и ден от годината са обучени невронни мрежи. За целта е

използван модулът Automated Neural Networks на системата Statistica v. 8 на фирмата StatSoft Inc.

Модулът Automated Neural Networks дава възможност за търсене на невронни мрежи оптимално моделиращи изследвания проблем. За целта се задават входни (независими) и изходни (цели) променливи, извадки за обучение и тестване и на параметри на мрежите и обучението. Системата дава възможност да се избира вида на анализа, извършван от търсената мрежа, между регресионен, класификационен или с временни редове. В настоящото изследване е избрана невронна мрежа за регресионен анализ. За този вид анализ се предлагат два вида мрежи: трислоен персептрон (MLP) и мрежа с радиални базисни функции (RBF).

Извършено е търсене на отделна оптимална мрежа за всяка една от четирите станции. Като входни променливи на търсените мрежи са определени: осреднена дневна сила на вятъра и осреднена дневна посока на вятъра за дадена станция и пореден номер на ден от годината. Изходна променлива е дневната концентрация на ФПЧ₁₀ за съответната станция. Наличните данни са разделени по случаен начин на две почти равни извадки: обучаваща и тестваща. Резултатите от обучението на намерените невронни мрежи са показани в таблица 2.

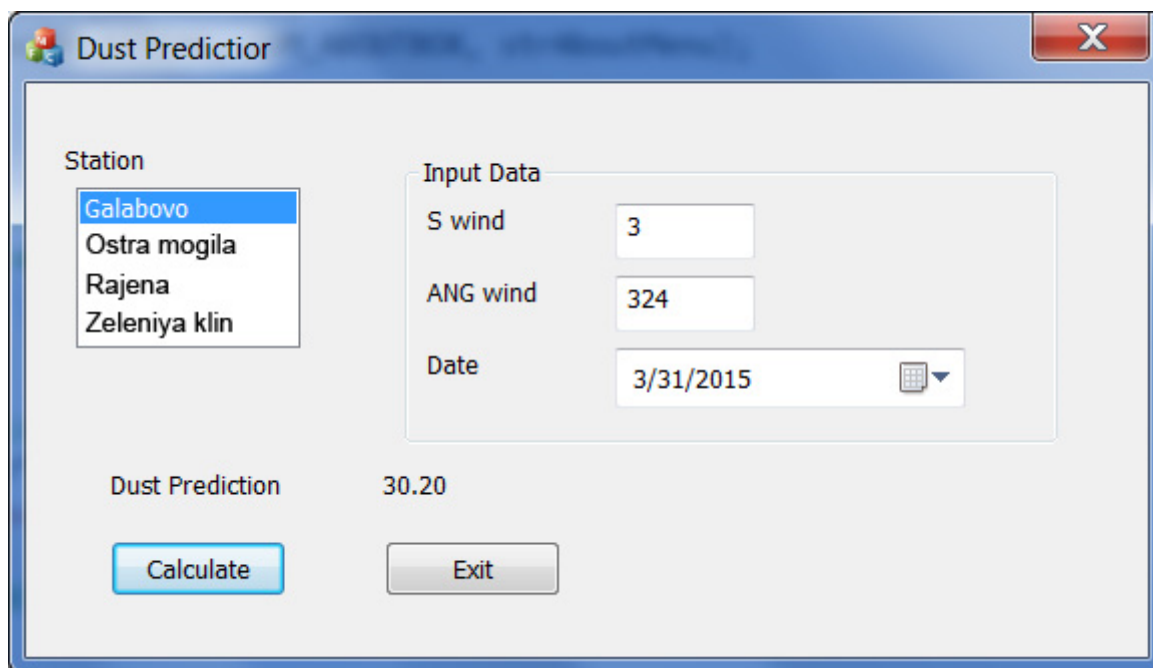
Таблица 2. Невронни мрежи обучени върху данни от четирите станции

| Punkt | Net. name | Training error | Test error | Training algorithm | Error function | Hidden activation | Output activation |
|--------------|------------|----------------|------------|--------------------|----------------|-------------------|-------------------|
| Галабово | MLP 3-11-1 | 0.019074 | 0.019557 | BFGS 37 | SOS | Tanh | Exponential |
| Остра могила | RBF 3-39-1 | 0.012903 | 0.019661 | RBFT | SOS | Gaussian | Identity |
| Ражена | RBF 3-36-1 | 0.014264 | 0.015549 | RBFT | SOS | Gaussian | Identity |
| Зелен клин | MLP 3-11-1 | 0.015078 | 0.018026 | BFGS 34 | SOS | Tanh | Exponential |

Абревиатурата MLP 3-11-1 означава - многослоен персептрон с 3 слоя (входен слой от 3 възела приемащи съответните входни данни, скрит слой с 11 възела и изходен слой с един възел даващ целевата изходна данна за показателя. RBF 3-39-1 означава мрежа с радиални базисни функции и съответните възли по слоеве. SOS (sum-of-squares) е грешката на функцията (Error function).

Вижда се, че за станциите, които се намират по-близо до замърсителя, намерените мрежи са многослоен

персептрон със сравнително малко на брой скрити възли, докато при по-отдалечените станции мрежите са с радиални базисни функции с доста голям брой скрити възли. Този резултат показва по-ясно изразена функционална зависимост на данните за ФПЧ₁₀ за двете по-близки станции, докато данните на по-отдалечените станции имат по-случаен характер. Функционалната зависимост на данните показва силно влияние на основния замърсител „Марица-изток“ върху тях.



Фигура 4. Външен вид на програмата Dust Predictor

След намирането на оптималните невронни мрежи, с помощта на програмния продукт Statistica, са генерирани на програмния език C четири модула, реализиращи мрежите - по един за всяка една станция. Тези модули след тяхното препрограмиране на езика C++, са организирани в подпрограми и с помощта на Microsoft Visual C++ е създадена програмата Dust Predictor за прогнозиране на замърсяването в четирите изследвани станции. По зададените параметри: S wind (скорост на вятъра), ANG wind (ъгъл на вятъра) може да се прогнозира количеството на ФПЧ₁₀ в коя да е от четирите станции за посочена дата. На фигура 4. е показан външния вид на програмата.

Заклучение

Анализът на данните за замърсяването на атмосферния въздух с прах в район, в който се извършва минно-добивна дейност – добив на лигнитни въглища и тяхната преработка – основно в ТЕЦ „Марица изток 2“ ЕАД и възприетият подход за прогнозирането му (изкуствени невронни мрежи), дава възможност за априориране на евристичен метод, основан на изкуствен интелект за решаване на задача, при която прилагането на традиционни математически модели е не съвсем достатъчно. Приложенията на невронните мрежи изискват разпознаване на модели, при които се „разбират и разпознават“

множество модели при проследяване на множество хипотези и при осигуряване на бързи темпове на изчисление [Topalov St., Hristov V, 2007].

Литература

Димов Ст., Ст. Топалов, *Анализ на екологичното замърсяване в района на СМЕК “Марица – Изток” с цел създаване на математически модел за контрол и анализ на качеството на атмосферния въздух*, Год. МГУ, София, 1992. – 38, №4.-(с.95-110)

Christov V., St. Dimoff, *Analysis of Air Pollution with Aerosols and Dust Based on the Mathematical Model of Pasquill and Gifford* - in ISU, Wissenschaft und Umwelt, no.2, 1995, 85-88.

Topalov St., Hristov V, 2007. *Prognostication of Geological Parameters Value Using Neural Networks.*, *Proceedings of XIII-th ISM International Congress, Budapest - Hungary, 24 - 28 Sep.* (No 048).

http://www.starazagora.bg/worktemp/Aktualizacij_na_Program_a_KAV_STARA_ZAGORA_2011-2015_ciala.pdf

<http://eea.government.bg/bg/soer/2009/4health/1air-health>

http://radnevo.acstre.com/assets/Socialna_sfera/Ekologiq/Mobilna_st.pdf

<http://178.169.162.59/param.php?param=25>

<http://eea.government.bg/bg/nsmos/spravki/2010/air2>

Статията е рецензирана от доц. Йорданка Анастасова и препоръчана за публикуване от кат. „Информатика“.

УПРАВЛЕНИЕ НА РИСКА ЗА БЕЗОПАСНОСТ И ЗДРАВЕ ПРИ РАБОТА С ЦИАНСЪДЪРЖАЩИ СЪЕДИНЕНИЯ В МИННАТА ПРОМИШЛЕННОСТ

Благовеста Владкова

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, b_vladkova@yahoo.com

РЕЗЮМЕ. Цианидите са соли на циановодородната киселина HCN, например NaCN (натриев цианид), KCN (калиев цианид, цианкалий). CN-група съдържат и други химични съединения - нитрили, уретани и др. Циановият анион, чието име носят цялата група съединения е изграден от един въглероден атом и един азотен атом [CN-], свързани с тройна връзка. Цианидите се използват в минната промишленост за извличане на злато още от началото на миналия век. Още от времето на първото му прилагане в мини в Нова Зеландия през 1887 г., натриевият цианид изиграва ключова роля за извличането на злато и други метали като сребро, мед и цинк от руди в много страни по света. В действителност при добива и производството на около 90% от златото в света се използва цианид, разпределен в около 460 от общо 875-те работещи златни миннодобивни предприятия по света. Използването на цианиди представлява по-висок риск за околната среда, безопасността на работниците и общественото здраве, особено в страни, където индустриалните стандарти или регулаторната рамка са слаби. След някои от последните инциденти с цианиди и тяхното отрицателно въздействие върху околната среда, общественото мнение за цианидите като отрова е най-често отрицателно и както и това на местното население за минните операции.

RISK MANAGEMENT FOR SAFETY AND HEALTH BY WORK WITH CYAN-CONTAINING COMPOUNDS IN THE MINING INDUSTRY

Blagovesta Vladkova

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski" 1700 Sofia, b_vladkova@yahoo.com

ABSTRACT. Cyanides are salts of cyanohydrogenic acid (HCN), for example NaCN (sodium cyanide), KCN (potassium cyanide). CN-group consist of another chemical compounds - nitrites, urethanes, etc. The cyanide anion, which name all compounds of the group take, is built up of one carbon atom and one nitrogen atom [CN-], connected with triple bond. Cyanides are used in the mining industry for extracting gold since the beginning of the last century. From its first application in mines in New Zealand in 1887, sodium cyanide played key role in the extracting of gold and other metals like silver, copper and zinc from ores in many countries around the world. The use of cyanides is of greater risk for the environment, safety of workers and public health, especially in countries where the industrial standart or the regulatory frame are weak. Among the last accidents with cyanides and their negative impact on the environment, the public opinion about them as a poison is mostly negative as well as that of the native population about the mining operations.

Въведение

Тъй като има много малко практически алтернативи на цианидите при добива на злато, и тези алтернативи като цяло са значително по-скъпи, вярно е, че за по-голямата част от мино-добивните предприятия в целия свят ще стане икономически неизгодно да работят без цианидни технологии. Въпреки това, продължаващите опасности, пред които е изправена околната среда и човешкото здраве от използването му, представляват значителна пречка за постигане на устойчиво развитие. За минната индустрия е предизвикателство способността да се постигнат желаните икономически, социални и екологични характеристики. В сърцето на концепцията за устойчиво развитие стои задачата употребата на цианиди да може да се свърже с концепцията за справедливо разпределение на природен, човешки, социален и финансов капитал.

Принципи на устойчивото развитие

В своята работа "Декодиране на цианида" /Феб. 2002/ д-р Моран, консултант по геохимия и хидрогеология с над 29-гошен опит в минно-добивната промишленост, изказва

загрижеността си за липсата на точна информация, директиви и мониторинг на минните предприятия, използващи цианиди. Той твърди, че много аспекти относно геохимическите свойства и токсичността на цианидите и техните водни съединения са слабо познати. Поради редица случаи на разливи и инциденти нараства тревогата на обществеността относно влиянието на мините, използващи цианиди върху околната среда, човешкото здраве и правата на човека.



Фиг. 1.

Съгласно принципите на устойчивото развитие, има взаимна връзка между всички сфери на човешкото общество. Те са неразривно свързани една с друга и всяко действие в дадена сфера, води по последици във всички останали, въпреки че целите са разнородни.

Икономическа сфера

- Максимизиране на благосъстоянието на човека;
- Осигуряване на ефективно използване на всички ресурси, природни и по друг начин, чрез максимално увеличаване на наемите (т.е. заплащане на потребителски такси);
- Стремж да се определят и интернализират екологичните и социални разходи;
- Поддържане и подобряване на условията на функциониращите предприятия.

Социална сфера

- Осигуряване на справедливо разпределение на негативите и ползите от развитието за всички;
- Уважение и укрепване на основните права на хора, включително гражданските и политическите свободи, културна автономия, социалните и икономическите свободи, и личната сигурност;
- Търсене и поддържане на подобрения с течение на времето - чрез замяна с други форми на капитал, за да се гарантира, че изчерпването на природните ресурси, няма да лиши бъдещите поколения.

Екологична сфера

- Насърчаване на отговорното стопанисване на природните ресурси и околната среда, включително за възстановяване на минали щети;
- Намалете до минимум отпадъците и екологични щети по цялата дължина на веригата за доставки;
- Предпазливост, там, където въздействия са неизвестни или несигурни;
- Дейности в рамките на екологични ограничения и защита на критичния природен капитал.

Законодателна сфера

- Подкрепа на демократичен представител, включително с участие при вземане на решения;
- Насърчаване на свободната инициатива в рамките на система от ясни и справедливи правила и стимули;
- Избягване на прекомерната концентрация на власт чрез подходящи проверки и баланси;
- Осигуряване на прозрачност чрез предоставяне на достъп до подходяща и точна информация до всички заинтересовани страни;
- Осигуряване на отчетност за решения и действия, които се основават на всеобхватен и надежден анализ;
- Насърчаване на сътрудничеството, с цел да изгради доверие и общи цели и ценности;
- Гранция за това, че решенията се вземат на съответното равнище, придържайки се към принципа на субсидиарност, където е възможно.

Ясно е, че минните предприятия потенциално въздействат върху устойчивото развитие в много насоки. Относно въпросите, идентифицирани като основни фактори за действие с цел постигане на устойчиво развитие, минното дело е, или има потенциал да бъде фактор за всеки един.

Ключови фактори, които определят необходимостта от действия за прилагане на устойчиво развитие:

- Все по-голям дисбаланс в развитието между различните страни;
- Слаб напредък в намаляването на бедността в много страни;
- Високо и увеличаващото се потребление на ограничените ресурси, свързани с продължаване на нарастването на населението;
- Увеличаване на замърсяването, свързано с увеличаващото се потребление;
- Непредвидени и нежелани последици на лошото управление на околната среда и социално въздействие, като изменението на климата, целостта на екосистемите и биологичното разнообразие;
- Отрицателни въздействия върху културата, като някои култури са почти на изчезване
- Очевидни ползи за корпорациите и акционерите чрез глобализацията, за сметка на по-малки национални и местни институции и общности;
- Въздействие върху заетостта и конкурентни недостатъци в по-слабо развитите страни като следствие от непрекъснато подобряване на технологиите.

Целта за постигане на устойчивост е основен проблем, пред които е изправена минералната индустрия днес. Глобалният MMSD-доклад заключи, че "Едно от най-големите предизвикателства, пред които е изправен света днес е интегрирането на икономическата активност с екологичната цялост и социалните проблеми. Целта на тази интеграция може да се определи като "устойчиво развитие" (MMSD 2002). Част от това предизвикателство е минния бранш да се ангажира за постигане на устойчиво развитие и осигуряване на достатъчно ресурси и подкрепа да го направи. Друга част на предизвикателството е да се набележат конкретни действия, които са необходими на място в минно-добивните предприятия, и прилагане на устойчивото развитие за всички видове човешки стремежи, като е задължително неговите принципи да са изразени във високо ниво и родови традиции. Налице е малко информация, за да може да се даде съвет за това как тези общи принципи могат да бъдат приложени към специфични индустриални аспекти.

Така че, следва въпросът как минните предприятия могат да прилагат практики, с които ще се постигне устойчиво развитие на резултатите? През последните двадесет години, изисквания и очаквания от страна на правителствата, потребителите и широката общественост са допринесли за развитието на набор от инструменти за управление за подобряване на работата в областта на безопасността и опазване на околната среда, както и да се намали въздействието върху обществото. Всички тези инструменти служат за насочване на фокуса върху социалните и екологичните фактори в процеса на вземане на решения на ниво, подобно на това да се дадат други бизнес цели - с други думи, за да приеме троен подход линия на основата, където успехът се измерва чрез оценка на изпълнението спрямо поставените цели и показатели за социална хармония, опазване на околната среда и рентабилност.

Инструменти за управление, насочени към дейностите за постигане на устойчиво развитие (Sustainable Development)

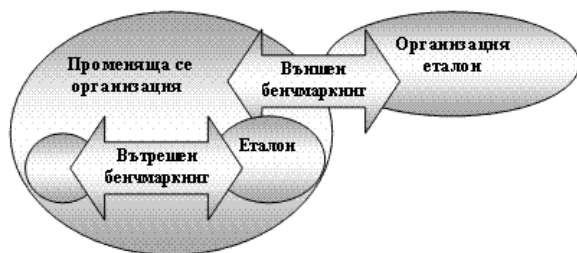
- **Управление на риска (Risk Management)** - обхваща систематично прилагане на политики, процедури и практики за идентификация на опасностите, оценка на последствията от тези опасности, оценка на риска, оценка на тези нива на риск срещу съответните критерии и цели, както и вземане на решения за свеждане до минимум на идентифицираните рискове (обърнете се към брошурите за Управление на риска за околната среда).

- **Bench-marking*** - приемане на конкретни резултати, нива или практики като желан стандарт, спрямо която се измерва качеството на дейността. Bench-marking се прилага, за да се завършат интегрирани системи, като например създаването на система за управление на околната среда на една мина като еталон за други операции.

*БЕНЧМАРКИНГ

С термина "бенчмаркинг", се обозначава един от инструментите за усъвършенстване на дейността.

Названието на метода произхожда от английските думи "bench" (ниво, височина) и "mark" (маркер) и се трактува различно - "опорен маркер", "еталонно сравнение" и т. н. **БЕНЧМАРКИНГ Е ПРОЦЕС НА ИДЕНТИФИЦИРАНЕ НА СОБСТВЕНОТО ПРЕДСТАВЯНЕ С ТОВА НА НАЙ-ДОБРИТЕ В СЪОТВЕТНИЯ БРАНШ.**



Фиг. 2. *Бенчмаркинг = търсене на нови идеи + адаптацията им + прилагането им.

(Петранка Филева, Христо Тужаров: „Тотално управление на качеството или новата философия на бизнеса“)

- **Контрол на качеството /Quality Assurance/ TQM** - Прилагане на мерки, за да се минимизира рискът от лошо изпълнение чрез такива принципи като тези на Бенчмаркинга и непрекъснато усъвършенстване. Прилага се както първоначално, така и за рутинно наблюдение на изпълнението и прилагането на коригиращи действия, както се изисква.

- **Анализ на жизнения цикъл /оценка Life Cycle Analysis/ Assessment** - инструмент за оценка на въздействието върху околната среда, свързано с даден продукт, процес или услуга през целия му жизнен цикъл, от добива на суровини за преработка, транспорт, използване, повторна употреба, рециклиране или обезвреждане.

- **Чисто производство (или Eco-efficiency)** - Еко-ефективността и производството на чисти продукти са стратегии, които бизнесът може да се използва за подобряване на производството и в същото време и на екологичните показатели.

- **Product Stewardship (Продукт Stewardship)** - операторът поема отговорност за всички аспекти на възможните въздействия, пряко или косвено, свързани с използването или производството на даден продукт. Минната компания би следвало да установи и минимизира рискът, свързан с цианид, включително транспортът му, използването и унищожаването на място; Производителят също така установява тези рискове и работи с минните компании, за да се гарантира, че потенциалните рискове от употребата на продукта са възможно най-ниски. (Product stewardship features in the benchmark Australian Minerals Industry Code for Environmental Management).

Тези инструменти са механизми, чрез които може да се постигнат устойчиви резултати. Инструментите следва да бъдат приети за управлението на цианиди в рамка, която:

- е всеобхватна и ориентирана към бъдещето;
- която се определя в дългосрочен план, както и за краткосрочни цели; и
- която определя набор от действия, чрез които може да се постигне концепцията за устойчиво развитие.

Действията за управление на цианиди, които са в съответствие с принципите на устойчивото развитие са дадени в таблицата. Тези действия ще бъдат напълно ефективни по пътя към устойчивост, ако те се използват чрез прилагане на инструментите за управление, изброени по-горе.

План за управление на цианидите

В основата на Плана лежат девет принципа, посочени в Кодекса и са както следва:

- **Принцип 1** - насърчаване на отговорното производство на цианиди чрез осъществяване на сделки само с производители, които работят по безопасен и екологосъобразен начин;
- **Принцип 2** - защита на населението и околната среда по време на превоза на цианидите;
- **Принцип 3** – защита на работниците и околната среда по време на работа с цианидите и тяхното съхранение;
- **Принцип 4** – управление на цианидните разтвори и отпадъчните потоци по начин, който гарантира защита на човешкото здраве и околната среда;
- **Принцип 5** – защита на населението и околната среда от експозиция на цианиди чрез разработването и изпълнението на планове за извеждане от експлоатация на свързаните с цианидите съоръжения;
- **Принцип 6** – опазване на здравето и безопасността на работниците и недопускане на въздействието на цианиди;
- **Принцип 7** – опазване на населението и околната среда чрез разработване на стратегии и възможности за действие при аварии;
- **Принцип 8** – обучаване на работниците и аварийния персонал за безопасно и екологосъобразно управление на цианидите, и
- **Принцип 9** – обществени консултации и предоставяне на информация.

Таблица 1. Адаптиране на общите принципи за устойчивото развитие към минната дейността

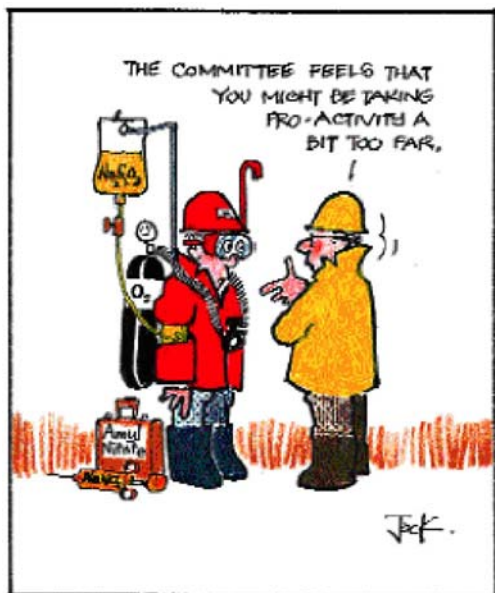
| Преместване от концепцията за действие за Устойчиво развитие (MMSD 2002) | Преилагане на минно корпоративно ниво |
|--|--|
| Стабилна рамка, въз основа на договорен набор от общите принципи. | План за управление на минната дейност, който включва ясни екологични и социални цели (отнася се към документите на минно планиране) |
| Разбиране на ключовите предизвикателства и ограничения, пред които е изправен секторът на различни нива и в различни региони и действията, необходими, за да се срещнат или да се преодолеят, заедно със съответните роли и отговорности на участниците в сектора. | Задълбочено разбиране на цианидната технология, съответните кодекси, наредби, отнасящи се до транспортиране, съхранение, употреба и обезвреждане на опасни материали, регулаторни екологичните изисквания. Определя се спрямо на специфичните за мястото особености- работници, екологична и социална чувствителност. Номинация на отговорните длъжностни лица (с делегации и правомощия) за управление и употреба на цианид (виж брошурите за оценка на въздействието върху околната среда и опасните материали). |
| Процесът на отговор на тези предизвикателства, като се зачитат правата и интересите на всички участници, и е в състояние да се определят приоритети и гарантира, че се предприемат действия на подходящо ниво. | Конкретен план за управление на цианиди на място, включително ролята и отговорностите за отговорните лица, както и опазването на околната среда, насочена специално към цианидите (виж на системи за управление на околната среда и опазване на околната среда, и за управление на риска). |
| Интегриран набор от институции и инструменти на политика, целяща осигуряване на минимални стандарти на спазване, както и отговорни доброволни действия. | План за управление на цианидите, интегриран с други релевантни планове, включително управление на водите и планове за аварийно реагиране. Оперативните планове и графици за работниците и ресурсите, за обучение на работната сила и договорености се отнасят за управление на водите, по-чисто производство, повишаване на работната сила и опасните материали. |
| Проверими мерки за оценка на напредъка и насърчаване на последователното подобряване. | Програма за мониторинг на околната среда, включваща графици, местата и техниките за вземане на цианидни проби. Анализ от независими акредитирани лаборатории. Редовно тълкуване и отчитане на резултатите. Редовен одит и преглед на Плана за управление на цианидите и програма за мониторинг на околната среда (виж брошури за мониторинг на околната среда и ефективността и за одит на околната среда). |

Обучение и квалификация

Всички служители, които работят с цианид, трябва да бъдат информирани за опасностите от излагане на замърсителя и необходимите предпазни мерки за предотвратяване на щети за тяхното здраве. Служителите трябва да бъдат обучени за подходящи процедури, за да се гарантира, че те извършват своята работа, така че да се произвежда колкото се може по-малко замърсяване, както, и значението на правилното използване на всички предпазни мерки срещу излагането на себе си и колегите. Подходящо обучение, както при правилното изпълнение на задачата, така и при използването на всички свързани инженерен контрол, както и на каквито и да било лични предпазни средства, е от съществено значение.

Служителите, изложени на замърсяване трябва да бъдат обучени за опасностите и при необходимост за правилното използване на съоръжения, облекло и оборудване, като по този начин се поддържа висок стандарт на лична хигиена. Специално внимание трябва да се обърне на сигурността за това целият персонал да е разбрал инструкциите, особено новоназначени служители.

Преди обработка на всякакви материали, от доставчиците трябва да бъде получен лист за безопасност. Представител на ръководството трябва да бъде номиниран като отговорен за доставката и поддръжката, както и за обучението и личните предпазни средства. Уверете се, че всички служители добре разбират процедурите за безопасност, свързани със съхранението и обработката на цианид. Това трябва да включва програма за използване и поддръжка на средства за дихателна защита.



Фиг. 3. „Комитетът счита, че проявявате про-активност, но малко повече отколкото трябва...“

Обучение

Цел на Програмата за обучение е да позволява също така идентифициране и събиране на важни части или елементи, които трябва да бъдат предадени на служителите, относно необходимия начин за изпълнение на различните задачи, свързани с цианидите. Програмата за обучение на едно минно предприятие определя конкретните елементи за управление на цианидите, за които всеки служител трябва да бъде обучен, за да извършва правилно своята работа. В основата на обучението са писмените стандартни работни процедури, които се разглеждат в Практически стандарт 4.1.1 и са в съответствие с него.

Обучението е съществен елемент от Програмата за управление на цианидите. т. нар. „културен“ подход в основата на програма за обучение. Този подход може да се опише накратко по следния начин:

- **Комуникация** – информиране на всички хора, участващи в дейността за осигуряване на здраве и безопасност, както и въздействията, които са свързани с цианидите, а също и потенциалните екологични въздействия, свързани с изпълнението, но не представляващи най-добра практика;

- **Мотивираност** – мотивиране на работниците и служителите да съблюдават най-добрата практика по всяко време.

- **Водачество** – разработване, подкрепа и подобряване на ефективността на група хора така, че да продължават да постигат целите с времето.

- **Работа в екип** – позитивното взаимодействие (синергия) на членовете на екипа позволява ползване на уменията и знанията на всички.

- **Разбирателство** – подпомагане на хората да подобрят знанията си и да придобият нови умения, което да позволи по-добро разбиране и справяне с нови ситуации.

- **Признание** – позитивно и негативно потвърждаване. Признаването трябва да бъде конкретно за задачата, незабавно, съобразено с възможността за нейното изпълнение и изисква разумно внимание от страна на

висшето ръководство;

- **Упълномощаване** – делегирането на отговорности на членове на екипа за изпълнение на задачи. Делегираните членове на екипа отговарят за действията си. Ръководството отговаря за постигането на общите цели.

Темите, които са предвидени в програмата за обучение, включват:

- токсичност на цианидите за хора и животни;
- симптоми на остра и по-лека експозиция;
- препоръчани аварийни действия при отравяне с цианиди;
- осъзнаване, че въздействията върху здравето и симптомите на отравяне не зависят от пътя на експозиция;
- поддържане на чистота на работното място;
- потенциални последствия при грешки в работния процес; и
- наблягане върху правилните процедури за действие при опасни операции, като отваряне на съдове за съхранение, разтваряне на гранули на натриев цианид и почистване на цианидни разливи.

Литература

- A. Smith and T. Mudder, Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes, Journal Books Ltd., New York, NY, 1991, pp. 345-361.
- D.W. Grosse et al., Treatment Technology Evaluation for Aqueous Metal and Cyanide Bearing Hazardous Waste, J. Air Waste Manage. Assoc., 41 (1991) 710-715.
- E.A. Devuyt, V.A. Ettel and G.J. Borbely, Inco Method for Cyanide Destruction in Gold Mill Effluents and Tailings Slurries, Proc. 14th Ann. Meeting of Can. Miner. Process., 1982.
- Environmental Protection Agency. 1980. Ambient water quality criteria for cyanides. U.S. Environ. Prot. Agency Rep. 440/5-80-037. 72 pp.
- J.C. Ingles and J.S. Scott, Overview of Cyanide Treatment Methods, Cyanide in Gold Mining Seminar, Ontario, Canada, 1981.
- J.L. Huiatt et al., Workshop: Cyanide from Mineral Processing, Utah Mining and Mineral Resources Institute, Salt Lake City, UT, 1983.
- K. Conn, Cyanide Analysis in Mine Effluents, In: Cyanide and the Gold Mining Industry, Environment Canada and Canadian Mineral Processors, Ontario, Canada, 1981.
- L. Whittle, The Piloting of Vitrokele for Cyanide Recovery and Waste Management at Two Canadian Gold Mines, Randol Gold Forum, Randol Int. Ltd., Golden, CO, 1992.
- Петранка Филева, Христо Тужаров: „Тотално управление на качеството или новата философия на бизнеса Short Course on the Management of Cyanide in Mining (1997) The Australian Centre for Minesite Rehabilitation Research (ACMRR) in association with the Office of Supervising Scientist (Environment Australia).
- International Cyanide Management Code* - For the Manufacture, Transport, and Use of Cyanide In the Production of Gold - www.cyanidecode.org

Статията е рецензирана от доц. Ради Ганев и препоръчана за публикуване от кат. „Руднична вентилация и техническа безопасност“.

ВЪРХУ ОЦЕНКАТА НА ОПАСНОСТТА ОТ ПОДХЛЪЗВАНИЯ И ПАДАНИЯ

Силвия Иванова, Михаил Михайлов

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София

РЕЗЮМЕ. Целта на представеното изследване е да се анализира проблема с падането и нараняванията в следствие от подхлъзване. Повече от половин век (от 1953г.) дискусиите за причините за подхлъзвания и падания се насочват повече към критика на несъстоятелност на формулирани хипотези и обработка на статистическа информация, отколкото към създаването на реалистични модели за изследване на тази най-честа причина за злополуки – трудови и битови. Последните засягат най-често възрастни хора и деца. За класифициране на хлъзгавостта на повърхности за движение няма общоприета единна методология и апаратура. В различните страни се използват различни методи, различаващи се по използваната апаратура за количествено характеризирани на хлъзгавостта. Познаването на коефициента на триене на характерните повърхности, по които се движат хората, позволява да се управлява, чрез технически решения, триенето и да се намали опасността от подхлъзвания. До момента няма единно мнение кой от двата коефициента на триене трябва да се приеме за определящ опасността от подхлъзване. Английските изследователи се стремят да наложат като европейска норма динамичния коефициент на триене, докато в Северна Америка и в други страни се регламентира и контролира безопасна стойност на статичния коефициент на триене. В доклада се анализира критично състоянието на проблема в националната нормативна база, прилаганите методите и уредите за определяна на коефициента на триене на повърхности за движение по различни нормативни изисквания. В заключение са дадени изводи от анализа и препоръки за подобряване на нормативната основа за оценка и категоризиране на опасността от подхлъзване.

SLIP-AND-FALL HAZARD ASSESSMENT

Silvia Ivanova, Michael Michaylov

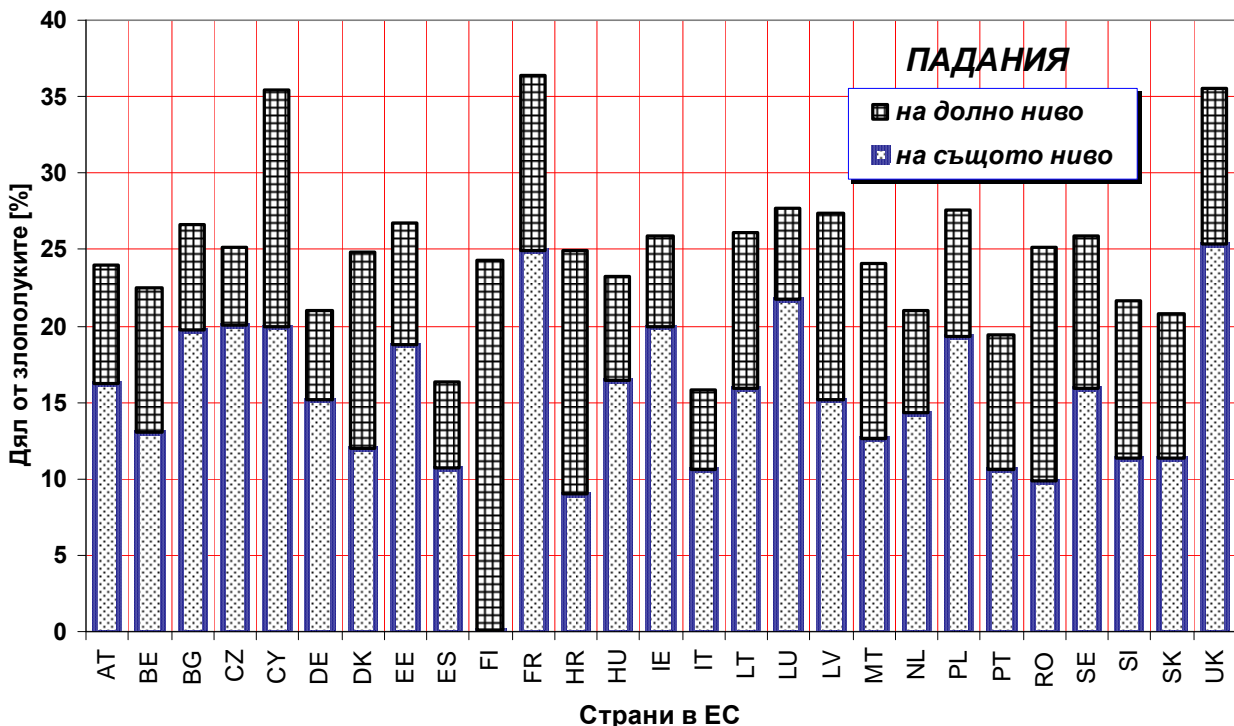
University of Mining & Geology "St. Ivan Rilski", Sofia

ABSTRACT. This study aims to analyze the issue of falls and injuries caused by slipping. For over half a century (since 1953), discussions about what triggers slips and falls have been focused on criticism of alleged causes and processing of statistical information rather than development of realistic study models for this common reason for accidents – both occupational and everyday life events. The latter predominantly affect the elderly and children. There is no commonly accepted method or equipment for assessment of surface slipperiness. Different countries employ different methods in terms of lubricity measuring tools. Knowledge of friction factors of specific walking surfaces would allow adequate friction control, via technical solutions, hence slip hazard reduction. At present, there is no consensus as to which of the two friction factors is the determinant one with regard to slip hazard. UK researchers tend to set the dynamic friction factor as European standard whilst in North America and other countries, a safe limit value of the static friction factor is specified and monitored. The report presents critical analysis of the issue in the national regulations, the methods and tools employed for measuring friction factors of walking surfaces according to various norms. In conclusion, recommendations are provided for improvement of slip hazard assessment and rating standards.

Значимост на проблема

Подхлъзванията и препъванията на повърхността за движение на пешеходци са най-честите причини за злополуки, след автопроизшествията. Подхлъзването върху повърхността на движение е най-честата причина за падане на човека на същото или на долно ниво в индустриалната среда и в частност в мините и кариерите. Една пета от злополуките в индустрията и бита се дължат на падане на същото ниво. Подхлъзванията и паданията на долно ниво, макар и по-редки имат значително по-тежки, до фатални, последици. Много тежки, като правило, са последиците от падане от стълби и по стълбища. Това очевидно изисква по-голямо съпротивление срещу подхлъзване, включително при намокряне с вода и други течности.

На фиг.1 е представено съотношението между злополуките в резултат на падания и всички злополуки, станали през 2010 година в различните страни. Според данните на фиг.1 средно една четвърт от всички злополуки в страните от Европейската общност се дължат на падане на същото и на долно ниво (от височина). България е малко (с 1.6%) над това средно ниво. Общият брой падания на едно ниво представлява 14% от всички злополуки, в резултат на които работещите отсъстват за възстановяване повече от 3 дни. Ако изключим една от страните - Финландия (FI), за която няма диференциране по показателя на фиг.1, повече от 1/6 от злополуките са в резултат на падане на същото ниво. По данни за 2010 година съответният брой случаи е представлявал 15%. Следователно, по-голямата част от паданията стават на същото ниво.



Фиг. 1.

Необходимо е да се отбележи, че най-висок относителен дял на злополуките на работното място от падания на едно ниво – 24% се наблюдава в индустрията. В транспорта, складирането и в строителството те заемат 15%, а в търговията – 14% [1]. Паданията на едно ниво са най-честата причина за производствени травми, на работещи в средна възраст - 27% от всички нещастни случаи представляват падания на едно ниво на лица от 45 до 54 години, а 33% – на лица от 55 до 64 години. Подхлъзванията и спъванията могат да имат сериозни последици - гръбначни травми, фрактури, и мозъчно сътресение. В 35% от случаите периодът на нетрудоспособност, необходим за възстановяване е минимум един месец [1].

Както в България, така и в световен мащаб, инцидентите след подхлъзване или спъване с падане на нивото, на което се намира работещият, са най-честата причина за трудовия травматизъм. През 2013 г. поради тези причини у нас са станали 503 от 2277 трудови злополуки на работното място [2] или 22% от всички регистрирани трудови злополуки.

Двете събития – подхлъзване и препъване се третираат заедно в статистиките, поради подобие на биомеханичните причини и травматичните последици от паданията. Причинното подобие е във внезапното и рязко изменение в траекторията на центъра на тежестта на човешкото тяло при движение. При подхлъзването причината е плъзгане на единия или и двата крака, когато сцепление с повърхността стане много малко, докато при препъването – неравност на повърхността на движение, която спира движението на крака, а тялото продължава да

се движи напред. Обект на тази статия са апаратните методи за оценка на опасността от подхлъзвания, поради което е необходимо да се допълни формулировката и със опасността от подхлъзване, която възниква при промяна на наклона на повърхността за движение.

1. Изисквания в националните норми

Извадка от изискванията, които са предявени в националните норми за управление на риска от подхлъзване е представена в табл.1. Текстовете показват, че тези изисквания варират от предприемане на „мерки за предпазване от подхлъзване“, през „предотвратяване на подхлъзване“, до „изключване“ и „невъзможност“ за подхлъзване.

Цитираните в табл.1 изисквания са качествени и предполагат експертна оценка, при липса на количествена дефиниция в нашите норми за степента на хлъзгавост на повърхностите за движение на хора.

Прегледът на нормативните изисквания, не само за цитираните в табл.1, показва, че е необходимо да се разработи нов норматив, съдържащ количествено определение и класификация на хлъзгавостта на повърхностите за движение на хора, както и методи и апаратура за изпитване на съществуващи повърхности и нови материали за подови покрития.

Таблица 1

| НОРМАТИВ | ИЗИСКВАНЕ |
|-------------------|---|
| НАРЕДБА № 9 [3] | Чл. 9 ал.1 Стационарните метални площадки, стълбите и предпазните парапети се поддържат в изправност, периодично се почистват и защитават против корозия и се предприемат мерки срещу подхлъзване . |
| НАРЕДБА № 5 [4] | Чл. 7. Част В "Указания и инструкции за безопасна експлоатация" съдържа следните позиции: ал.3. спазване на правилата и нормите за пожарна безопасност, здраве, защита от шум и опазване на околната среда, вкл. предпазване от: подхлъзване, спъване, удар от падащи предмети от покрива или фасадата и др. |
| НАРЕДБА № 7 [5] | Чл. 71. Работните места на открито се изграждат и организират така, че работещите да бъдат предпазени от: т.4. 4. падане и подхлъзване. |
| НАРЕДБА № 12 [6] | Чл. 13. При заснежаване или заледяване на пътищата или откритите съоръжения на територията на предприятието (гаражни площадки, рампи, естакади и др.), на които се извършва работа, се почистват от сняг или лед или посипват с подходящи материали (пясък, луга, сгурия, пепел и др.) за предотвратяване на злополуки, свързани с подхлъзване на хора и/или автомобили. Приложение 1, т. 7. Върху каналите от поточен тип се поставят проходни мостчета с ширина не по-малка от 0,8 m, с под от устойчив на подхлъзване материал , с парапет и с бордова дъска, които при нужда могат да се преместват по дължината на канала. |
| НАРЕДБА [7] | Чл. 50. Частите от машината, върху които е предвидено да се движат или да стоят хора, трябва да се проектират и изработват така, че да предотвратяват подхлъзване, загуба на равновесие или падане. |
| НАРЕДБА [8] | Чл. 29. Личните предпазни средства за защита от падане поради подхлъзване трябва да се проектират, произвеждат и комплектуват с допълнителни елементи, така че да осигуряват достатъчно добро сцепление или триене в зависимост от вида и състоянието на повърхността. |
| НАРЕДБА № 3 [9] | т.15. Подвижни ходила, устойчиви на топлина, пробождане или подхлъзване . |
| НАРЕДБА № 92 [10] | Чл.16. Подвижните платформи или стъпалата да бъдат конструирани, изработени и монтирани така, че да изключват риск от подхлъзване. |
| НАРЕДБА № 52 [11] | 6. Най-ниското стъпало да е разположено на разстояние до 550 mm от опорната повърхност, когато ... Стъпалата или стълбите да са проектирани и изработени така, че след стъпване да е невъзможно подхлъзване по тях |

2. Фактори, които оказват влияние върху опасността от подхлъзване

Вероятността за подхлъзване зависи от много фактори, които могат да бъдат отнесени в следните три категории:

- **външни фактори.** Това са основно неравности, празнини, вертикално преместване на плочи, фуги, осветление, хлъзгави подови настилки и наклони. Последните два фактора могат да бъдат управлявани чрез нормативни изисквания и технически регламент за тяхното количествено измерване и контрол. Между управляемите фактори на околната среда най-значим е осветеността на повърхността на движение, особено в местата на промяна на нейната геометрия и други характеристики.

Обувките също могат да се приемат за външен фактор, защото неподходящи или износени подметки стават причина за подхлъзване.

Характера на извършваната работа (напр. пренасяне, бутане и др.), който може да ограничава временно видимостта на повърхността за движения или да води до нарушаване на баланса при движение на човека;

- **вътрешни фактори** - реакции на хората към опасностите на околната среда.

Те могат да бъдат повлияни от стрес, умора, отвличане на вниманието, от настроението на човека и отношението му към спазване на правилата за безопасност. Към вътрешните за човека фактори може да се отнесе и режимът на движение – бавно, нормално, бързо, ускорително, закъснително, тичане;

- **физиологични фактори** - стареене, нарушено зрение и физически увреждания, влияещи на движението.

Четири фактора, оказват влияние върху триенето между обувките на човека и повърхността по която той се движи:

⇒ материалът на повърхността на движение, конфигурацията и грапавостта на неговата повърхност, завършващата обработка (когато е приложима) и механичното износване на повърхността;

⇒ наличието на омокрящи течности, техния вид и характеристики;

⇒ материалът и конфигурацията на подметката на обувката;

⇒ динамиката на движение (походката) на човека.

Петият фактор на влияние - наклона на повърхността на движение, който също има значение за загубата на стабилност и подхлъзване, се разглежда винаги в комбинация с първите три фактора.

Първите три гореизброени фактора са управляеми в практиката, когато е известен коефициентът на триене между контактните повърхности.

3. Коефициенти на триене и нормативна уредба

Познаването на характерните повърхности, по които се движат хората, позволява да се управлява чрез технически решения триенето и да се намали опасността от подхлъзвания.

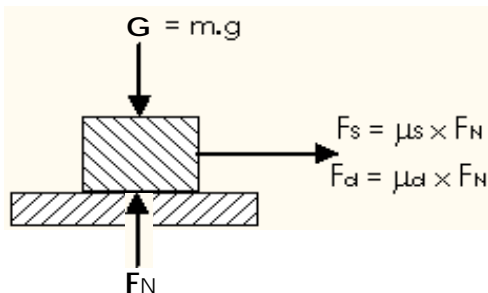
Приближението, което Амонтон прави в закона на Кулон [12] е еднозначно прието и стандартизирано в анализа и нормирането на коефициента на триене при покой (статичен μ_s) и при плъзгане (динамичен μ_d) (фиг.2) в изследванията на повърхностите за движение:

- големината на силата на триене при покой F_s е пропорционална на нормалния натиск F_N ;

$$F_s = F_N \times \mu_s \Rightarrow \mu_s = F_s / F_N = \frac{F_s}{m.g} \quad (1)$$

- големината на силата на триене при плъзгане F_d е пропорционална на нормалния натиск F_N и не зависи от скоростта на относителното движение.

$$F_d = F_N \times \mu_d \Rightarrow \mu_d = F_d / F_N = \frac{F_d}{m.g} \quad (2)$$



Фиг. 2.

Това приближение е прието в методите за изпитване на хлъзгавостта на повърхностите за движение. В действителност коефициентът на триене при движение зависи от скоростта на плъзгане. С отчитане на този факт методите за определяне на μ_d се стремят да симулират и характерната скорост на срещане на крака на човека с повърхността на движение, което прави постоянството на μ_d приемливо.

Оценка на опасността от подхлъзване на повърхността, върху която се осъществява движението, се получава чрез изследване коефициентите на триене. До момента няма единно мнение кой от двата коефициента на триене



Фиг. 3.

трябва да се приеме за определящ опасността от подхлъзване. Английските изследователи се стремят да наложат като европейска норма динамичния коефициент на триене, докато в Северна Америка и в много други страни се регламентира и контролира безопасна стойност на статичния коефициент на триене.

Нереализираният проект на международен стандарт ISO/DIS 10545-17 включва два от тези четири метода за измерване на динамичния (Метод А) или статичния (Метод В) коефициент на триене, в опит да съгласува двата метода, обосновавани от експертите:

⇒ Методът на костенурката, който измерва триенето на подове (FFT) с плъзгач, предвиждан ръчно е разработен в Англия и измерва динамичния коефициент на триене (Метод А) на сух под;

⇒ Методът на статичния плъзгач (Метод В), регламентиран в ASTM C 1028 [13] и използван в Северна Америка, измерва статичния коефициент на триене (в момента на започване на движението) на хоризонтална повърхност с помощта на теглец динамометър. Измерванията при този метод се извършват с различни вертикални товари върху плъзгача, които варират от 4,5 kg до 22.7 kg;

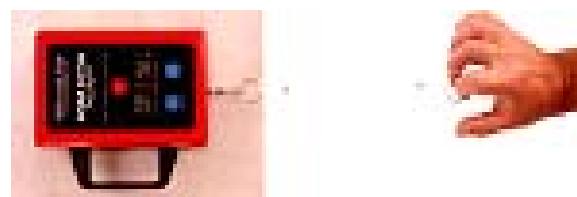
⇒ Методът на наклонената повърхност (Метод С), регламентиран в Германия със стандарт DIN 51130 [14] е разработен за тестване на подови покрития. Изпитва се противохлъзгащите свойства на пода с ходене по наклонена повърхност на рампа с променлив ъгъл на наклона.

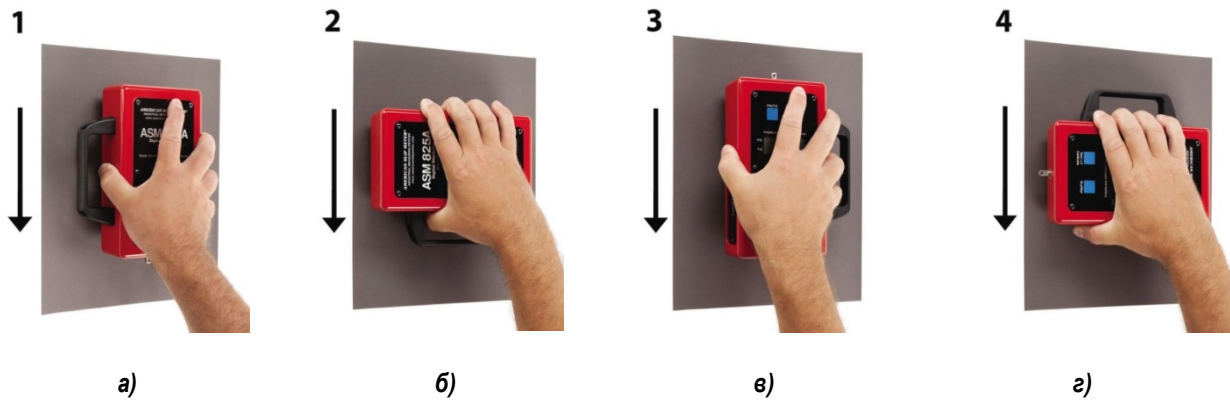
4. Уреди за измерване на коефициентите на триене

В настоящата разработка се представят три метода за измерване на коефициентите на триене:

4.1. Цифров тестов прибор ASM 825A за определяне на статичния коефициент на триене на сухи и мокри повърхности

Калибриране. При включване на уреда се използва бутон, изключване на знака „+“ в лявата част на дисплея. Избиране тест на сухо. За калибриране на уреда е необходимо той да бъде изправен на едната му страна. След като бъде закачена куката на оста се повдига бавно. Показанието на дисплея трябва да е 1.00 Калибриране \pm 1%. За намаляване показанието оста на уреда се завърта по-посока на часовниковата стрелка на 180°, както е показано на фиг.3.





Фиг. 4.

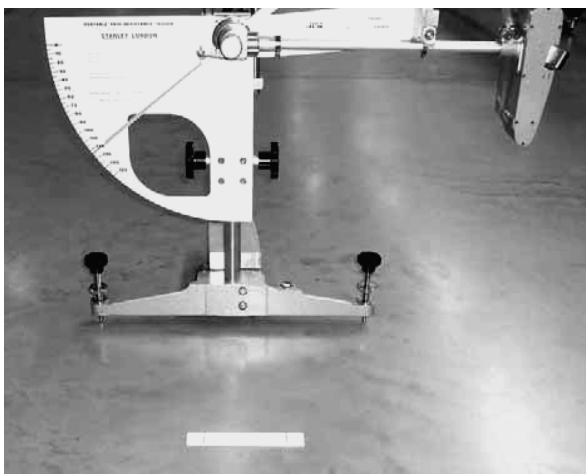
Тестови процедури. С току-що поставените или чисти сензори се избира тестов режим: на суха или мокра повърхност. Уредът се поставя внимателно върху повърхността която ще бъде тествана. Свързва се найлоновото въже за куката на оста уреда. Въжето се изпъва по неговата дължина. Ръката трябва да е на една линия и на една височина с уреда. Използва се показалецът, който е в пръстена и бавно се прибира към дланта докато уреда помръдне леко и се следи визуално неговото показание. След това тестовият бутон се натиска два пъти и теста се повтаря докато се получат показания в четирите географски посоки. Осреднената стойност от показанията от четирите посоки и се записва като число в таблица (safety log). Необичайно високи или ниски показания се пренебрегват и се правят нови измервания. Винаги трябва да бъдат почистени сензорите със четката Преди и след всеки тест сензорите се почистват с четка за да се предотврати натрупвания на замърсявания, които са обичайно върху подовите повърхности.

Тестване на сухи повърхности. Повърхността трябва да бъде почистена от замърсявания.

Тестване на мокри повърхности. При този тест повърхността трябва да бъде равномерно овлажнена, чрез напръскване или намазване. След поставяне на уреда върху намокрена повърхност собствената му маса да изтласква влагата под тестовите сензори и понякога се получава залепване. Колкото по-бързо след намокрянето започне теста, толкова по-верни ще са показанията.

4.2. Преносим уред - махало за определяне на динамичен коефициент

Махалото на фиг.5а е със стандартна тежест на края на подвижен лост. Чрез стандартна процедура след освобождаване от хоризонтално положение еластичен плъзгач се трие в изпитваната повърхност на предварително зададено разстояние (фиг.5б). Показателят на прибора отчита по скалата в ляво (фиг.5а) динамичния коефициент на триене на гумената повърхност на плъзгача с изпитваната повърхност.



а)



б)

Фиг. 5.

Тестване на повърхност - суха и овлажнена. Важно за извършване на измерванията "на сухо" триене е както повърхността, така и плъзгача да са съвсем сухи, защото дори и най-малко наличие на вода между тях може да компрометира точността на показанията. Поставя се апарата в свободна позиция, така че да се държи от

освобождаващия механизъм (скоба). Завърта се показалеца до последната позиция. Освобождава се махалото, което при правия мах се трие в повърхността. По време на обратния му мах се хваща с ръка, преди плъзгача да е докоснал повторно (на връщане) повърхността. Динамичния коефициент на триене се отчита от стойността, която показателят сочи.

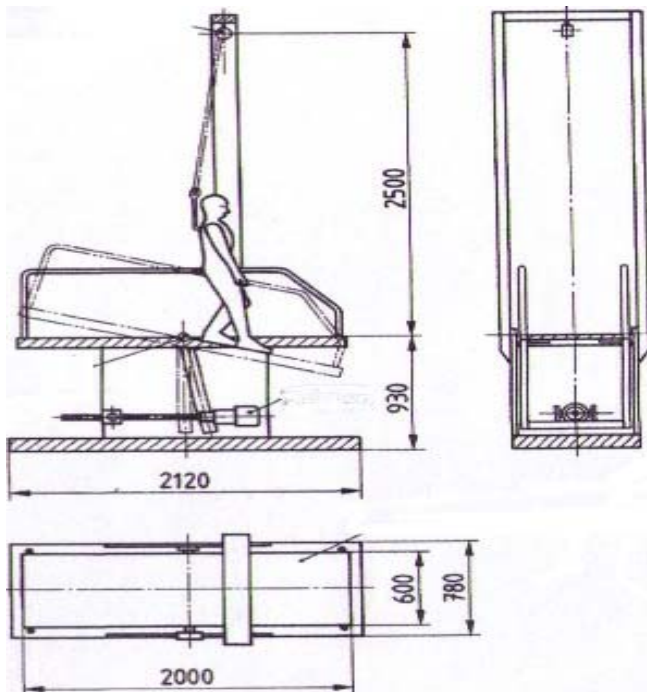
Измервателната процедура при мокра повърхност е същата, но изпитваната повърхност трябва да бъде предварително овлажнена. Използва се дестилирана или питейна вода, като внимателно се навлажнява повърхността която ще се тества. Цялата зона, която ще е в контакт с плъзгача трябва да е добре овлажнена.

5. Метод на наклонена повърхност

При този метод (фиг.6) се изпитват противохлъзгащите свойства на пода с ходене по наклонена повърхност на рампа (фиг.6а) с променлив ъгъл на наклона. (фиг.6б). Известен е като "немски метод на наклонената повърхност".



а)



б)

Фиг. 6.

Таблица 2

| Оценка група | Минимален ъгъл θ на наклона | Обхват според GUV-I 8527 |
|--------------|--------------------------------------|---|
| A | $12^\circ \leq \theta \leq 17^\circ$ | Ходене на боси крака по пешеходни пътеки (главно сухи); Общи и индивидуални съблекални; Сауни и други места за почивка (главно сухи). |
| B | $18^\circ \leq \theta \leq 23^\circ$ | Подемни площадки; Басейни за малки деца; Стълби водещи до вода; Стълби и стъпала извън района на плувния басейн; Сауна и останалите области, които не спадат към група A. |
| C | $\theta \geq 24^\circ$ | Стълби, водещи във вода, които не принадлежат към група B; Упражнения в басейни; Наклон заобикалящ плувния басейн. |

Методът на наклонената повърхност е тест на приплъзване използван за тестване на материали за настилки на повърхности за движение, съобразно спецификацията на продукта - подовата настилка. Прилага се поради това, че някои подови настилки не могат да бъдат изследвани на място. Изпитват се противохлъзгащите свойства на пода с ходене по наклонена повърхност на рампа с променлив ъгъл на наклона и така

човекът стъпил върху нея имитира ходене върху замърсена повърхност. Наклона на рампата постепенно се променя, докато човекът върху нея се подхлъзне. Тестовите се извършват няколко пъти на сухи, мокри и замърсени настилки. Много Европейски производители на подови настилки използват този метод на наклонената повърхност, за да класифицират хлъзгавостта на своите продукти преди продажба. Методът е логично близък до

условията на приложение на резултатите от теста и широко признат в Европа, Австралия, Сингапур и Нова Зеландия. Използва се и от Американския керамичен институт (СТЮА) за специфични случаи и материали – например керамични керемиди. Изследването се основава на експерименталния метод, заложен в DIN 51130 и DIN 51097[15].

В пространствата изложени главно на намокряне, обществени съблекални или терапевтични съоръжения за къпане в почивни станции, прилагането на метода на рампата на боси крака позволява оценяването на риска от подхлъзване, съгласно документ GUV-I 8527[16] и показано в таблица 2.

Изводи

Статичният коефициент на триене при покой μ_s не може да бъде универсална характеристика на потенциала за подхлъзване върху една повърхност за движение на хора и машини. Опасността от подхлъзване зависи от състоянията на повърхността – суха, мокра, износена или замърсена (вида на замърсителя), както и от вида и състоянието на подметката на обувката. Субективните причини произтичат от вътрешни фактори (описани в т.2) на човека, върху който се експонира опасността от подхлъзване. Граничната стойност $\mu_s = 0,5$ е определена първоначално на основата на изследвания на движението на пешеходец, поради което не може самостоятелно да отчете всички изброени фактори. Рискът от подхлъзване, при равни други условия нараства, когато характеристиките на повърхността за движение се влошават, което изисква периодични превантивни изпитвания и след злополука.

В работната среда вероятността за подхлъзване зависи и от вида на извършваната работа. Операциите, свързани с пренасяне, завиване, бутане и теглене създават допълнителна опасност за работника. Всяка от тези операции може да изисква различни коефициенти на триене на повърхността за движение за да запази човека равновесие. Не съществува общоприет регламент кой от двата коефициента на триене (μ_s или μ_d) е меродавен и достатъчен за оценка на опасността. Такава оценка предполага наличието на достатъчно голяма база от данни за μ_s и μ_d на различни повърхности на движение или in situ измервания в обектите с повишена опасност при характерни състояние на повърхността за операциите с повишена опасност и възможните ѝ замърсявания.

Когато коефициент на триене се приема на основата на средната стойност от измервания в няколко направления, освен тази средна стойност трябва да се добави и изискване за минимална стойност на коефициента в кое да е направление.

Нормираните изисквания за предотвратяване на опасността от подхлъзване в работната среда в националната нормативна база са качествени, което ги прави инженерно неприложими, несравними и неконтролируеми. Най-краткият път за корекция на това актуално състояние е на основата на сравнителен анализ

и изследвания да се разработи класификация на опасността от подхлъзване на повърхности за движение в работната среда, която да даде:

⇒ количествено определение (границы) на категориите на хлъзгавост на повърхностите за движение;

⇒ начините, методите и апаратурата за определяне на тези категории – за съществуващи подови повърхности и нови материали и покрития;

⇒ да даде примери за влиянието на намокрянето на повърхността с различни течности и отлагането на други замърсители върху нарастване на опасността от подхлъзване.

Такава наредба трябва да отхвърли качествените, включително и маргиналните, изисквания в действащите нормативни документи за безопасност и да ги замени с нововъведените количествени категории на опасността от подхлъзване.

Бъдещите изследвания за управление на опасността от подхлъзвания в работната среда трябва да се насочат към оценка на комплекса „повърхност за движение – замърсявания – обувки“ в конкретни обекти, не само за да се помогне на работодателя – заявител, но и за да се натрупа достатъчно голяма база данни за спецификата на управлението на опасността.

Може да се изисква производителите на работни обувки да класифицират техните противоплъзгащи характеристики за различни повърхности на движение: гладка, профилирана; твърда, мека, суха, запрашена или мокра, като функция от твърдостта на подметката, геометрията на стъпалото и микрограпавостта на материала.

Замърсяванията на повърхностите за движение с прахове и прахови отлагани с различна дебелина, изискват изпитвания по метода на наклонената повърхност, който може да характеризира най-реалистично опасността от подхлъзване.

Литература

- [1] Senior Labour Inspectors Committee (SLIC). <http://www.ti.ee/est/avaleht>
- [2] Изпълнителна агенция „Главна инспекция по труда“ - <http://www.gli.government.bg/page.php?c=13&d=1525>
- [3] НАРЕДБА № 9 от 23.09.2004 г. За осигуряване на здравословни и безопасни условия на труд при експлоатация и поддържане на водоснабдителни и канализационни системи. ДВ, бр. 93 от 19.10.2004 г.
- [4] НАРЕДБА № 5 от 28 декември 2006 г. За техническите паспорти на строежите.
- [5] НАРЕДБА № 7 от 23.09.1999 г. За минималните изисквания за здравословни и безопасни условия на труд на работните места и при използване на работното оборудване. ДВ, бр. 88 от 8.10.1999 г.
- [6] НАРЕДБА № 12 от 27 декември 2004 г. За осигуряване на здравословни и безопасни условия на труд при работа с автомобили. ДВ, бр.6 от 18 януари 2005 г.
- [7] НАРЕДБА за съществените изисквания и оценяване съответствието на машините. ДВ, бр. 61 от 8.07.2008 г.

- [8] НАРЕДБА за съществените изисквания и оценяване съответствието на личните предпазни средства. ДВ. бр. 50 от 17.06.2014 г.
- [9] НАРЕДБА № 3 от 19 април 2001 г. За минималните изисквания за безопасност и опазване на здравето на работещите при използване на лични предпазни средства на работното място.
- [10] НАРЕДБА № 92 от 8 януари 2004 г. За одобряване типа на нови моторни превозни средства и техните ремаркета по отношение на вратите. ДВ бр.30 от 13 април 2004.
- [11] НАРЕДБА № 52 от 11 ноември 2003 г. За условията и реда за одобрение на типа на нови колесни трактори по отношение на работното пространство, достъпа до позицията за управление, вратите и прозорците.
- [12] Charles-Augustin de Coulomb. Theorie des machines simples. 1779.
- [13] ASTM C1028. Standard test method for determining the static coefficient of friction of ceramic tile and other like surfaces by the horizontal dynamometer pull-meter method.
- [14] DIN 51130. Testing of floor coverings. Determination of anti-slip properties. Workplaces with higher slip risk. Ramp test with the walking method. German National Standard 2004.
- [15] DIN 51097: 1992 Testing of floor coverings; determination of the anti-slip properties; wet-loaded barefoot areas; walking method; ramp test. German National Standard 1992.
- [16] GUV-I 8527. Code of Practice for floors in wet areas for barefoot use.

Статията е рецензирана от проф. Михаил Вълков и препоръчана за публикуване от кат. „Руднична вентилация и техническа безопасност“.

MODELING OF THE SO₂ DISPERSION IN ATMOSPHERE ACCIDENTALLY RELEASED DURING THE OPERATION OF TPP "BOBOV DOL", BULGARIA

Plamen Georgiev, Cvetelina Ivanova, Vasilina Yankova

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, ps_georgiew@abv.bg

ABSTRACT. The aim of study was modeling of SO₂ dispersion, released accidentally in the atmosphere during the TPP "Bobov dol" operation, by means of METI-LIS Dispersion Model. The model was based on the following assumptions: the emission rate of SO₂ in atmosphere was constant, the atmosphere conditions (temperature, wind speed, etc.) on hourly base were constant, and the wind speed was higher than 0.9 m/s. Having in mind the above-mentioned assumptions, it was calculated that emission rate of SO₂ in the atmosphere could be 3.57 g /m³s if the desulfurization unit for the flue gases treatment of TPP "Bobov dol" doesn't work. SO₂ dispersion was modeled in dependence on the atmospheric stability categories which determined the respective values of gas dispersion coefficients (σ_y , σ_z) and the effective plume-rise height (h_e) in the atmosphere. The wind rose determined that in the period November 2014-February 2015 in the most cases the plume released in the atmosphere would be transported in north direction to Radomir town by means of the south wind as the prevailed wind speed was up to 5 m/s. However, the model determined that the ground concentration of SO₂ would be higher than the Maximum Admissible Concentration (MAC) at a distance of 1-5 km from TPP "Bobov dol" only in the cases when the wind speed and solar radiation are in the range of 1.0-1.2 m/s and 0.015-0.029 kW/ m², respectively.

Keywords: sulfur dioxide, modeling, TPP, atmosphere stability categories

МОДЕЛИРАНЕ ДИСПЕРСИЯТА НА SO₂, ОТДЕЛЕН ИНЦИДЕНТНО В АТМОСФЕРАТА ПРИ РАБОТАТА НА ТЕЦ „БОБОВ ДОЛ“

Пламен Георгиев¹, Цветелина Иванова, Василина Янкова

Минно-геоложки университет „Св.Иван Рилски“, София 1700, ps_georgiew@abv.bg

РЕЗЮМЕ. Целта на статията бе да моделира дисперсията на SO₂, отделен инцидентно в атмосферата при работата на ТЕЦ „Бобов дол“ посредством дисперсионният модел METI-LIS. Използваният модел беше базиран на следните предположения: скоростта на отделяне на SO₂ в атмосферата е постоянна, условията в атмосферата (температура, скорост на вятъра и други) са постоянни на часова основа и скоростта на вятъра е по-голяма от 0.9 m/s. Имайки предвид горе-споменатите предположения беше изчислено че 3.57 g /m³s биха се отделили в атмосферата, ако инсталацията за пречистване на димните газове на ТЕЦ „Бобов дол“ не функционира. Моделиране дисперсията на SO₂ беше осъществена в зависимост от категориите стабилност на атмосферата, което определи съответните стойности на дисперсионните коефициенти на газа (σ_y , σ_z) и ефективната височина на издигане на газовия поток (h_e) в атмосферата. Розата на вятъра определи че за периода Ноември 2014-Февруари 2015 година, в повечето случаи отделеният димен поток в атмосферата би бил транспортиран в северна посока към Радомир от южния вятър, чиято преобладаваща скорост бе до 5 m/s. Въпреки това, беше определено че приземната концентрация на SO₂ би била по-висока от Пределно Допустимите Концентрации (ПДК) на разстояние 1-5 км от ТЕЦ „Бобов дол“, само в случаите когато скоростта на вятъра и слънчевата радиация са в границите 1.0-1.2 m/s и 0.015-0.029 kW/ m², съответно.

Introduction

Coals are widely distributed on the Earth and for long period of time they have been a cheap source of energy which allowed the Industrial society to emerge and develop rapidly for a relatively short period of time. The coal burning is connected with taking of significant amount of carbon, nitrogen, sulfur, and heavy metals and toxic elements from their respective depository reservoirs and their relevant reactive gases and fine particles are the waste products released in the atmosphere. Strong absorptive and/ or acidifying properties of the emitted gases as well as the toxicity of fine particle matters determine the detrimental effect of the coal utilization on the Earth ecosystems at global, regional, and local scale. The regional effect is triggered when by means of dry or wet deposition the relevant pollutants are transported from atmosphere to the earth ecosystems in doses higher than the critical limit which the relevant ecosystems could sustain.

Svante Arrhenius was the first scientist who predicted the global warming having in mind the significant emissions of CO₂ generated during the coal burning and their accumulation in the atmosphere (Arrhenius, 1896). However, agreements at International level to reduce the emissions to the atmosphere (Grubb and Depledge, 2001; Review of the Gothenburg Protocol, 1999) and the practical measures for their application have been achieved almost 100 year after that fist publication.

TPP "Bobov dol" is situated in Southwest Bulgaria and it consist of three 210 MW units and 630 MW is the total install capacity of the plant. The power plant was initially designed to utilize the local brown coals characterized with high ash content. In our days, the power plant operates also on the coal supply from other Bulgarian mines-brown coals from Pernik and Pirin mines as well as lignite coals from Sofia Mining Basin. By this way, the heat value of burning coal mix is maintained in the range of 2200-2400 kcal/ kg. The annual output is around 2000 GWh which is generated by the burning

of around 2 million tons of coals enriched with sulfur and mineral part (South-East European Industrial Market. 2010). From the very beginning, electrostatic precipitators have been used at the power plant for the removal of the particle matters from the flue gases. However, the burning of coals enriched with sulfur was the reason for the formation of flue gas enriched with sulfur dioxide which by means of 200 m stack had been released in the atmosphere for a long period of time. For that reason, TPP “Bobov dol” ranked at 68th place among the largest point sources emitting sulfur dioxide to atmosphere in Europe with net release of around 43 ktS per year (Barrett and Protheroe, 1994).

The negotiations between Bulgaria and EU on Chapter 22 “Environment” fixed the transitional periods towards Bulgarian Large Combustion Plants (LCP) which emissions to atmosphere were higher than the relevant Emission Limit Values (ELV). By this process the main technical measures needed for bringing the existing LCPs into compliance with the ELVs was determined – decommission of old coal boilers, installation of desulfurization units, installation of low-emission burners, reconstruction of the existing abatement techniques, switch to fuels with lower S content (Ordinance №10, 2003).

In period of 2010-2015 year, the three units of TPP “Bobov dol” were or are process of rehabilitation which made possible:

- the power plant to start to operate in accordance to the environmental standards for SO₂ applied in EU;
- the installed capacity per unit increased to 223 MW;
- the retirement date postponed after the end of 2020.

As a result of the rehabilitation, a desulfurization unit for the sulfur dioxide catchment from flue gases of unit 1 and 2 was installed. A second desulfurization set-up for unit 3 of TPP “Bobov dol” has to be put in operation to the end of June of 2015. Apart from the sulfur removal, primary and secondary reduction of NO_x in the flue gases and the additional reduction of fine particles matters content by means of additional electrostatic filters is also applied. The treated flue gas is released in the atmosphere at height of 80 m, as the total air flow when all units work simultaneously is about 1100 Nm³/s.

TPP “Maritza East-2” was among the first Bulgarians TPP where desulfurization units for flue gas treatment have installed and a lot of practical experience has been gained for these years of operation. It was noticed that the quality of used materials was the main reason some problems connected with the desulfurization of flue gases to arise (Jecheva et al., 2011). As a result, non-treated flue gases enriched with sulfur dioxide are released in the atmosphere accidentally (Dnevnik, 2014).

The main aim of the article is the SO₂ modeling in the atmosphere when it is released accidentally during the operation of TPP “Bobov dol” and what would be the pollutant concentration in the below-lying atmosphere layer at the towns Radomir, Kyustendil, and Dupnitsa in dependence on the local climatic conditions.

Materials and methods

The data about the atmospheric pressure, the direction and wind’s speed, temperature, and rate of precipitation in the area

of Bobov Dol, Radomir, Kyustendil and Dupnitsa was checked on hourly base from the bulletins of National Institute of Metereology and Hydrology at BAS within the period November 2014 – February 2015. These data was averaged for each month and the mean temperature, the prevailed wind direction and the wind speed for both halves of the day were determined.

Table 1.

Main properties of the coals burnt at TPP “Bobov dol”

| Index | Mine “Bobov dol” | Mine “Pernik” |
|-------------------------|------------------|---------------|
| Humidity, % | 18.0 | 18.0 |
| Ash content, % | 38.0 | 25.0 |
| Sulfur, % | 1.6 | 1.5 |
| Heat value, kJ/ g | 11.7 | 18.0 |
| Consumption, t/y | 1 040 000 | 960 000 |
| Total consumption, t/ y | 2 000 000 | |

Table 2.

Main properties of flue gases generated during the burning of coal at TPP “Bobov dol”

| Index | Scenario | |
|--|----------|-------|
| | 1 | 2 |
| Outlet flue gases temperature, °C | 59 | 170 |
| Specific gravity of flue gases, g/cm ³ | 1.013 | 1.307 |
| Outlet flue gas volume, m ³ / s | 1140 | 1383 |
| Outlet flue gas, kg/ s | 1125 | 1166 |
| Emission of SO ₂ , kg/s | 0.13 | 2.75 |
| Rate of SO ₂ emission generation, g/m ³ ns | 0.17 | 3.57 |

The SO₂ emission generated during the burning of coal in TPP “Bobov dol” was calculated by means of CorinAir methodology (EAE, 2007). Two million tons of coals were accepted as the total amount of coals burnt at the power plant per year, and to simplify the calculation it was accepted that 52 % and 48 % of that amount was mined at Bobov dol and Mine Pernik, respectively. The data about the utilized coals are presented in Table 4 and 5.

The main properties of flue gases and the emission rate of SO₂ are presented in Table 2, where two scenarios were evaluated. Scenario 1 considered the dominating situation where the flue gas desulfurization unit works properly and 95 percent of the generated sulfur dioxide is removed efficiently. Scenario 2 considered the accidental release of non-treated flue gases in the atmosphere.

SO₂ modeling in the atmosphere was carried out by means METI-LIS Dispersion Model (Kouchi et al., 2004). It was based on the following hypothesis:

- 1.The emission rate of sulfur dioxide to the atmosphere was constant;
- 2.The wind direction and wind speed were constant at the relevant climatic conditions;
- 3.The pollutant dispersion was carried out in horizontal direction mainly;
- 4.SO₂ didn’t undergo any transformation in atmosphere at a distance up to 30 km in relation to the point source of pollution;
- 5.Wind speed was ≥ 0.9 m/s.

Table 3.
Atmospheric stability categories according Pasquill

| Wind speed at ground levels, m/s | Daytime | | | | Nighttime |
|----------------------------------|--|-------|-------|------|-----------|
| | Solar radiation Q (x 0.01 kW/ m ²) | | | | |
| | 60< | 30-59 | 15-29 | 1-14 | |
| < 2.0 | A | A-B | B | D | F |
| 2-2.9 | A-B | B | C | D | E |
| 3-3.9 | B | B-C | C | D | D |
| 4-5.9 | C | C-D | D | D | D |
| > 6.0 | C | D | D | D | D |

Table 4.
Atmospheric conditions at TPP "Bobov dol" during the day for the period of observation

| Index | Month/ Wind speed (m/s) | | | | | |
|---------------------|-------------------------|-------|----------|------|---------|------|
| | November | | December | | January | |
| | 0-2 | 2-5 | 0-2 | 2-5 | 0-2 | 2-5 |
| Northeast direction | | | | | | |
| t, °C | 4-11 | 12.7 | - | - | - | - |
| Stability class | A-B/ B | C | - | - | - | - |
| Southeast direction | | | | | | |
| t, °C | 6-8 | - | - | - | - | - |
| Stability class | A-B/ B | - | - | - | - | - |
| South direction | | | | | | |
| t, °C | 5-9 | 10-11 | 4-5 | 2-3 | 2-5 | 2-4 |
| Stability class | A-B/ B | B/ C | A-B/ B | B/ C | A-B/ B | B/ C |
| Southwest direction | | | | | | |
| t, °C | - | - | 5-7 | - | - | - |
| Stability class | - | - | A-B/ B | - | - | - |

The pollutant dispersion in atmosphere was calculated by Gaussian dispersion equation (Beychok, 2005) having in mind the relevant climatic conditions and the effective plume rise height (he). The latter was determined by the Briggs equation (Briggs, 1965). The correction of wind-speed elevation at 200 m height was adjusted by the wind power law (Peterson & Hennessey, 1978).

RESULTS AND DISCUSSION

TPP "Bobov dol" is situated at altitude of approximately 690 m and it is surrounded by the Konyavska Mountain. In north direction at a distance of 20 km by air is situated Radomir town, which population is within the range of 14 000 people. In southeast and southwest direction at a distance of 14.5 and 27.0 km by air are situated Dupnitza and Kyustendil towns with 37 000 and 47 500 inhabitants, respectively.

The studied period, November 2014-February 2015, covered approximately the second part of the autumn and the first part of the winter, when TPP "Bobov dol" worked continuously because of the higher demand of energy. During the day (08-18 h), the south wind was dominated distinctively which determined the positive daily air temperature even during December and January (Table 4). The incoming solar radiation steadily decreased and for that reason, the ration A-B: B: C stability classes of atmosphere changed from

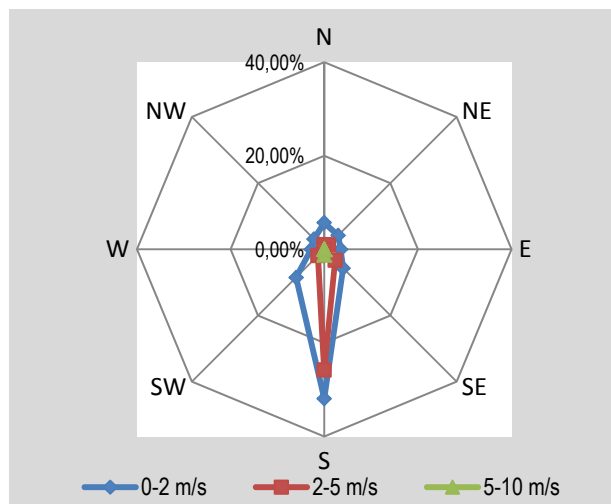


Fig. 1. The wind rose of the area around TPP "Bobov dol" for the day (08-18 h)

almost equal for November to the sole domination of classes B and C for January. In the same way, the averaged air temperature changed from +10 - +11 °C for November to +2.8 - + 4.8 °C. Regardless of the month during the studied period, the dominant speed of south wind was in the range of 0-2 m/s, as lower incoming solar radiation was as higher was the wind speed. In January, there was uncommon period in which the lower incoming solar radiation was combined with south wind with speed higher than 6.5 m/s. That combination determined Class D of atmosphere stability.

During the day, winds with northeast, southwest and southeast direction was also detected and Classes A-B and B were the sole stability classes which they determined (Figure 1). By means of southwest and southeast winds the air temperature was higher than the air temperature measured when the south wind prevailed. However, the wind speed in both cases was lower than the speed of south wind.

The south wind was also dominating during the night (19-07 h) and its prevalence reached up to 50 % for December. Understandingly, the mean air temperature during the night was lower in comparison to the air temperature measured during the days for the relevant months. Something more, when the sky wasn't covered by clouds for the period December-January, even negative air temperature was measured (Table 5). In dependence on the sky's cloud cover and the wind speed, only E and F stability atmospheric classes was determined during the night. The wind speed for both classes was changed in a narrow range as the sky's cloud cover was higher (> 50 %) the wind speed was higher too. In January, there was uncommon period in which matching of the sky's cloud cover higher than 50 % and south wind with speed higher than 6.5 m/s determined Class D of atmosphere stability.

Northeast, east, and southeast were another directions of wind speed during the night as the south, southwest, and southeast winds were with higher speed (Figure 2).

These classes of atmospheric stability correlated closely to the vertical gradient of air temperature which has directly effect on the rate of pollutants diffusion released in the atmosphere by means of point or line source of pollution (Briggs, 1965). For that reason, the wind speed at 200 m above the ground (u_s)

and the effective plume rise height (h_e) were the key parameters for the SO₂ modeling in the atmosphere.

Table 5.

Atmospheric conditions at TPP "Bobov dol" during the night for the period of observation

| Index | Month/ Wind speed (m/s) | | | | | |
|---------------------|-------------------------|------|----------|-----------|---------|--------|
| | November | | December | | January | |
| | 0-2 | 2-5 | 0-2 | 2-5 | 0-2 | 2-5 |
| Northeast direction | | | | | | |
| $t, ^\circ\text{C}$ | 5-11 | - | - | - | - | - |
| Stability class | E/ F | - | - | - | - | - |
| Southeast direction | | | | | | |
| $t, ^\circ\text{C}$ | 6-8 | - | - | - | - | - |
| Stability class | E/ F | - | - | - | - | - |
| South direction | | | | | | |
| $t, ^\circ\text{C}$ | 5-6 | 5-9 | 3-7 | (-1)-(-5) | 1-3 | (-2)-0 |
| Stability class | E/ F | E/ F | E/ F | E/ F | E/ F | E/ F |
| Southwest direction | | | | | | |
| $t, ^\circ\text{C}$ | - | - | 4-5 | - | - | - |
| Stability class | - | - | E/ F | - | - | - |

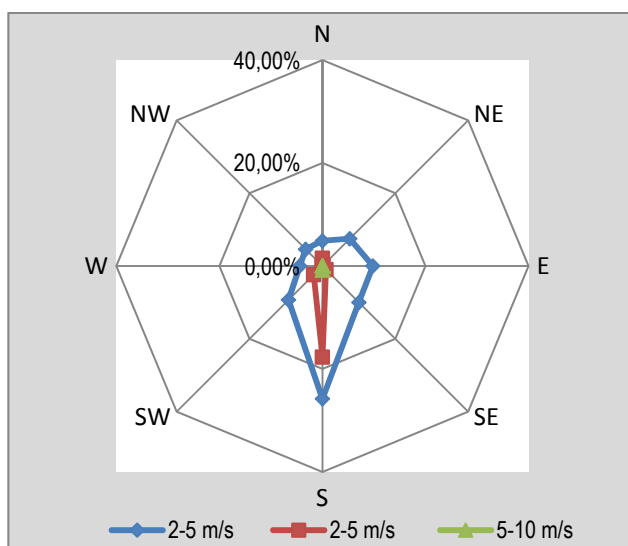


Fig. 2. The wind rose of the area around TPP "Bobov dol" during the night (19 – 07 h)

All calculations made regarding the SO₂ dispersion in atmosphere when flue desulfurization unit at TPP "Bobov dol" works properly (Scenario 1) shown that the pollutant concentration at all classes atmosphere stability would be considerable lower than Maximum Admissible Concentration (MAC) of the pollutant on daily basis, in spite of the lower height of release of the treated flue gas in the atmosphere.

All calculations below concern the SO₂ dispersion in atmosphere when flue gases generated at TPP "Bobov dol" wouldn't be treated (Scenario 2).

The classes A and B are classified as unstable and they are related to higher or average incoming solar radiation and wind speed up to 3.9 m/s. Having in mind, the mean wind ground speed values for each month, the wind speed at 200 m in the range of 1.24 – 2.07 m/s and 1.63 – 3.67 m/s for A and B classes, respectively, would be. These values related to the

following ranges of 39.8 – 27.3 m and 32.3 – 17.6 m for the buoyancy induced plume rise height (Δh), respectively, which shown that almost the insignificant difference in the wind speed determined the significant difference in the effective plume rise when the hot released flue gas would be released in the atmosphere with significantly lower temperature and wind speed. Sulfur dioxide was dispersed in horizontal direction solely and at a distance of 5 km from TPP "Bobov dol" its highest concentration in the below ground air was predicted by this model (Table 5, Figure 3). However, the pollutant concentration determined by this model for the prevailing atmospheric conditions of the observed period was quite lower in comparison to the MAC. The additional calculation which was made shown that if the ground level wind speed dropped below 1.0-1.2 m/s, the ground air concentration of sulfur dioxide at 2.5 km from the point source would be higher than the permissible level of 350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The south wind which was the most typical wind during the observed period would transported the pollutant in north direction and its concentration in Radomir (situated at 20 km from TPP "Bobov dol" by air) would be in the range 4.0-6.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The pollutants dispersion at these climatic conditions would be carried out in horizontal as well as radial directions and as a result sulfur dioxide concentration would steadily decreased from the plume's centerline (Table 6, Figure 4).

The class C is classified as a slightly unstable and it was typical at about 25 % of the daily time of observed period. The south wind determined solely this class of atmosphere stability, as the ground wind speed was in the range of 2.85-3.80 m/s and between 4.52-6.00 m/s was the variation of the wind speed at 200 m height, respectively. At these climatic conditions, the buoyancy induced plume rise height (Δh) would be in the range of 12.25-14.75 m. This would determine lower concentration of sulfur dioxide at a closer distance to TPP "Bobov dol" in comparison to the stability classes A and B, and at a distance to the power plant higher than 10 km the pollutants concentration would be higher than the concentration determined for the classes A and B. Meanwhile, the speed of radial pollutant dispersion in the atmosphere steadily decreased and at a distance higher than 25 m from the plume's centerline the pollutant concentration would drop significantly (Table 6, Figure 4).

The class D is classified as neutral and it was the only class observed during the day and night when the sky cloud cover was higher as well as the wind's speed was higher than 5 m/s. In that case, the wind speed at 200 m and the buoyancy induced plume rise height (Δh) would be changed in very narrow range (13.17–13.25 m/s and 6.6–7.0 m), respectively. At these climatic conditions, the accidentally released plume would be dispersed in the atmosphere in horizontal and vertical directions solely with higher rate which would determine the highest ground level concentration of sulfur dioxide at a distance of 10 km from TPP "Bobov dol" (Table 5). At the same time, the variation in the pollutants concentration in vertical direction at the same distance would be also in a narrow range (Figure 5).

The classes E and F were observed during the night and both classes related to the stable atmospheric conditions expressed with minimal vertical transfer of masses and energy. The northeast, southeast, and southwest winds associated

Table 5.

Concentration range of SO_2 ($\mu g/m^3$) in the below ground atmospheric layer (2 m) in dependence on the atmospheric stability and the distance to TPP "Bobov dol".

| Stability class | Distance from TPP "Bobov dol", km | | | | | |
|-----------------|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| | 2.5 | 5.0 | 10.0 | 15.0 | 20.0 | 30.0 |
| A | 176-285 | 56.7-94 | 15.2-25.4 | 6.9-11.6 | 4.0-6.6 | 1.0-3.0 |
| B | 134-288 | 45.7-93.4 | 12.2-25.1 | 5.1-11.4 | 3.2-6.5 | 1.4-2.9 |
| C | 103.4-133.7 | 67.4-88.8 | 24.3-32.2 | 12.3-16.3 | 7.4-9.9 | 3.6-4.8 |
| D | 0.9 | 12.4 | 20.7 | 17.7 | 14.4 | 9.8 |
| E | < 0.05 | 0.4-0.9 | 4.7-13.2 | 6.3-18.4 | 9.4-28.4 | 8.3-27.5 |
| F | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0.5-0.9 |

Table 6.

Radial concentration of SO_2 ($\mu g/m^3$) in the below ground atmospheric layer (2 m) at a distance of 20 km to TPP "Bobov dol" and at different climatic conditions.

| Stability class | Distance from the plume's centerline, m | | | | |
|-----------------|---|---------|---------|---------|---------|
| | 1 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| A | 4-6.7 | 3.5-5.8 | 2.3-3.8 | 1.1-1.8 | 0.4-0.7 |
| B | 3.2-6.5 | 2.5-5.1 | 1.2-2.5 | 0.3-0.8 | <0.05 |
| C | 7.5-9.9 | 4.8-6.3 | 1.2-1.6 | 0.1-0.2 | <0.05 |
| D | 14.4 | 5.2 | 0.2 | <0.05 | <0.05 |
| E | 9.5-28.4 | 1.5-4.6 | <0.05 | <0.05 | <0.05 |
| F | 0.2-0.4 | 0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 |

almost equally to both atmospheric classes. However, the winds associated with class F had speed higher with 20-40 % than the winds associated with class E. For example, 1.1-1.2 m/s was the typical ground level speed of northeast and southeast winds which related to class F and the winds speed at 200 m and the buoyancy induced plume rise height (Δh) would be in the range of 14-15 m/s and 6-6.5 m, respectively. In contrast, 0.8-0.9 m/s was the typical ground level speed of both winds related to class E and 4.3 m/s and 11.3 m would be the meand values for the wind speed at 200 m and the buoyancy induced plume rise height (Δh), respectively.

The south wind, which was dominating in the area of TPP "Bobov dol" also during the night, determined such kind of climatic conditions associated with clear dominance of class E over class F. Nevertheless, the wind speed for both classes was almost equal. For example, the mean value of south wind speed associated with class F was in the range of 1.3-1.5 and 2.3-2.9 m/s, while the values of the same wind related to class E were in the range 1.1-1.3 and 2.6-2.8 m/s. Despite the higher difference of the wind's speed related to class F and the higher variance of the wind speed at 200 m (between 16.5-36.0 m), the values of buoyancy induced plume rise height (Δh) was in a narrow range (between 3.15-5.75 m). In relation to class E, the wind speed at 200 m was in range of 5.5-14.00 m/s, while the buoyancy induced plume rise height (Δh) varied in a wide range (6.5-13.0 m).

For atmospheric classes E and F the pollutant's dispersion would be realized at a higher height and for that reason relatively lower concentration of sulfur dioxide would be expected to be detected at ground level layer. For example, the highest concentration of sulfur dioxide for class E would be in

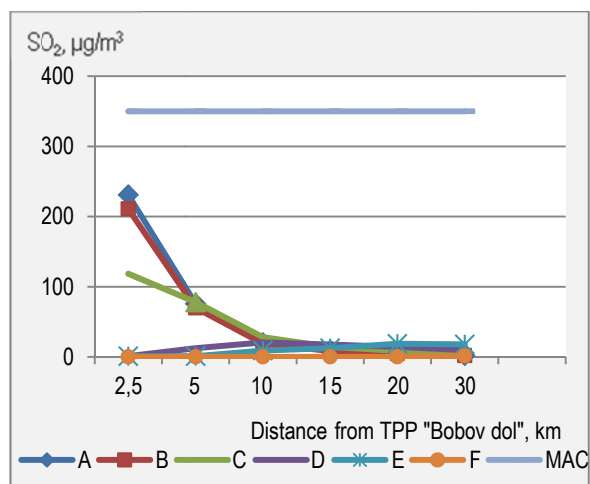


Fig. 3. Mean concentrations of sulfur dioxide in the below ground atmospheric layer (2 m) in dependence on the different classes climatic conditions and the distance to TPP "Bobov dol"

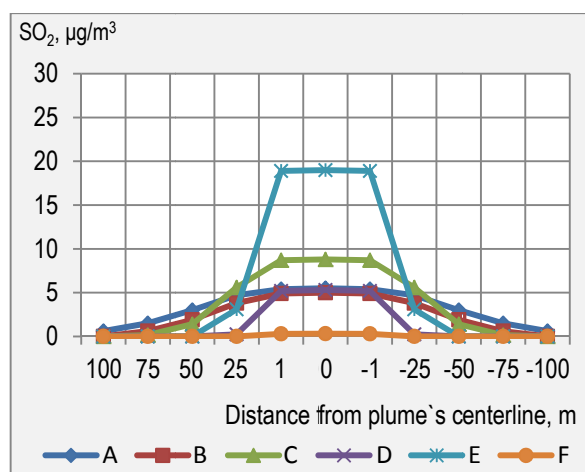


Fig. 4. Mean radial concentrations of the sulfur dioxide concentration at a distance of 20 km from TPP "Bobov dol" for the below ground atmospheric layer (2 m) in dependence on the climatic conditions

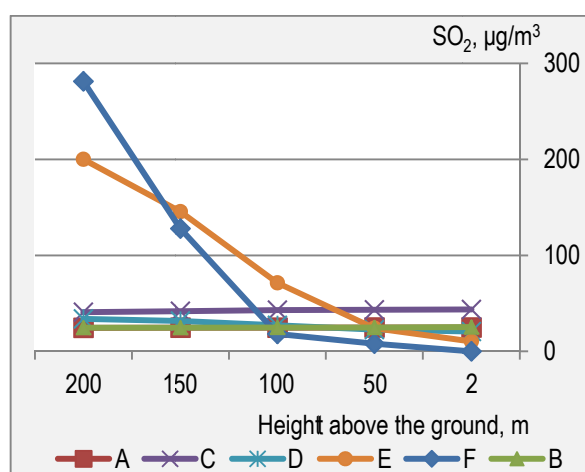


Fig. 5. Vertical variation of the sulfur dioxide concentration at 10 km distance from TPP "Bobov dol" in dependence on the difference classes climatic conditions

the range of 27-29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ at a distance of 20-30 km from the power plant. Something more, all ground concentrations of the pollutant for the observed period and for all area in characterization never would exceed 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ when climatic conditions are within the frame of class F (Table 5). For that, the accidental release of sulfur dioxide in the atmosphere during the night would have a negligible negative effect on the health of inhabitants of Radomir, Dupnitsa, and Kyustendil. The main reason was the minimum vertical dispersion of the pollutant from the higher height of atmosphere to the ground level as this process would be lowest for class F in comparison to all other classes of atmosphere stability. As a result, the radial pollutant transport would be also negligible and the pollutant concentration would be dropped rapidly only at a few meters aside from the plume's centerline (Table 6, Figure 4). Meanwhile, the pollutant concentration would be increased at a higher level above the ground and even at average and longer distance (15-30 km) from TPP "Bobov dol" would be in the range of 75-250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. In such case, the main negative effect of the sulfur dioxide, accidentally released in the atmosphere during the night, on these towns would be washout of the diluted sulfuric acid and its wet deposition on the short-distance situated towns and terrestrial ecosystems as acid rains. That conclusion is in accordance to the data of the National Institute on Hydrology and Meteorology at BAS which regular monitoring in the area shown that pH of rains in Kyustendil are with the lowest pH in comparison to the rains' pH measured in the other Bulgarian towns where similar monitoring is also applied (Monthly Hydrometeorological Bulletin, 2014).

Conclusions

1. The south wind with speed 0-2 and 2-5 m/s was the most typical wind for the area around TPP "Bobov dol" during the day and night for the period November 2014 – January 2015.
2. All kind of Pasquill's atmospheric stability classes was determined for the period of monitoring as the most typical classes during the day were A and B, and classes E and F – during the night.
3. The combination of lower incoming solar radiation and wind speed lower than 2 m/s, which was typical for class B, determined the highest concentration of SO_2 in the below ground atmosphere at a distance of 2.5 km from TPP "Bobov dol" when its desulfurization technique is not working. Only if the wind speed would be lower than 1.0-1.2 m/s at the moment of pollutant's emitting, its concentration at that distance would be higher than Maximum Admissible Concentration (MAC) of SO_2 on hour basis. However, Radomir, Dupnitsa, and Kyustendil are situated at a longer distance from TPP "Bobov

dol" and direct negative effects on the health of their inhabitants would be not expected if the SO_2 is released accidentally in atmosphere for a short period of time.

References

- Arrhenius, S. 1896. *On the influence of carbonic acid on in the air upon the temperature of the ground*. Philosophical Magazine and Journal of Science 41, 237-276.
- Barrett, M., and R. Protheroe. 1994. *Sulfur emission from large point sources in Europe*. Air Pollution and Climate Series № 3. Swedish NGO Secretariat on Acid Rain.
- Beychok, M.R., 2005. *Fundamentals of Stack Gas Dispersion* (4th edition), Milton R. Beychok Press.
- Briggs, G.A., 1965. *A plume rise model compared with observations*. Journal of the Air Pollution Control Association vol. 15, pp.433-438.
- Directive 2001/80/EC on the limitation of Emissions of Certain Pollutants into the air from Large Combustion Plants. European Parliament and Council of EU, 23th of October, 2001.
- Dnevnik newspaper, 23th of December, 2014.
- EEA 2007. *EMEP/ CORINAIR Atmospheric Emission Inventory Guidebook - 2007*. European Environment Agency, 2007.
- Grubb, M. and J. Depledge. J. 2001. *The Seven Myths of Kyoto*. Climate Policy 1, 2.
- Jecheva, T.D., Georgiev, V.L., Bonchev, N.V., and I.N. Dimova. 2011. *Flue gas desulfurization systems (FGD) for units 1-6 in TPP "Maritza East-2" – basic comparison*. Paper presented at Forum for Energy, Varna, Bulgaria.
- Monthly Hydrometeorological Bulletin, 2014. *National Institute of Meteorology and Hydrology, Bulgarian Academy of Science, Sofia*.
- Ordinance №10 on the Emission Limit Values of sulphur dioxide, nitrogen oxides and total dust, discharged to the atmosphere from large combustion plants*. State Gazette №93/2003.
- Pasquill, F., 1961. *The estimation of the dispersion of windborne material*. The Meteorological Magazine vol. 90, pp. 33-49.
- Peterson, E.W. and J.P. Hennessey, Jr., 1978. *On the use of power laws for estimation of wind power potential*. Journal of Applied Meteorology, Vol. 17, pp. 390-394.
- Review of the Gothenburg Protocol. 1999. Report of the Task Force on Integrated Assessment Modelling and the Centre for Integrated Assessment Modelling, 1999
- South-East European Industrial Market. 2010. *Thermal plants market in Bulgaria, pp. 7-11 May-June*.

The article has been reviewed by prof. Stoyan Groudev.

STUDY ON NEGATIVE EFFECTS ON THE ENVIRONMENT DUE TO AIR POLLUTION WITH SO₂.

Toth Lorand, George Artur Găman, Angela Călămar, Kovacs Marius, Simion Sorin

National Institute for Research and Development in Mine Safety and Protection to Explosion – INSEMEX, 332047 Petroșani, Romania; toth.lorand@insemex.ro, artur.gaman@insemex.ro, angela.calamar@insemex.ro, kovacs.marius@insemex.ro, sorin.simion@insemex.ro.

ABSTRACT. The development of human society lead to a negative technogenic and anthropogenic impact on air quality. Both at European and national environmental policy major objective is to prevent, limit, damage and improve air quality in order to avoid adverse effects on human health and the environment as a whole. Knowing the negative effects on the environment presents actual effects of human intervention in nature and projected its reckless serious consequences on ecosystems and the population. Considering the above, for health insurance, it requires knowledge of the concentrations of sulfur dioxide monitoring using standardized measurement methods and suitable equipment. This paper will review the analysis of sources that generate air pollutants, the effects of air pollution on environment issues and concepts regarding ecotoxicology, dispersion phenomena due to the existence of SO₂ pollutant in the environment.

Key words: pollution, environment, ecotoxicology, negative effects, sulfur dioxide

ИЗСЛЕДВАНЕ НА НЕГАТИВНИТЕ ЕФЕКТИ ВЪРХУ ОКОЛНАТА СРЕДА ПРИ ЗАМЪРСЯВАНЕ НА ВЪЗДУХА СЪС СЕРЕН ДИОКСИД

Тот Лоранд, Георге Артур Гаман, Анжела Каламар, Ковач Мариус, Симион Сорин

Национален научно-изследователски институт по минна безопасност и защита от експлозии – INSEMEX, 332047 Петрошани, Румъния; toth.lorand@insemex.ro, artur.gaman@insemex.ro, angela.calamar@insemex.ro, kovacs.marius@insemex.ro, sorin.simion@insemex.ro.

РЕЗЮМЕ. Развитието на човечеството е довело до негативни техногенни и антропогенни влияния върху качеството на въздуха. Както на европейско, така и на национално ниво, основната цел на политиката за опазване на околната среда е да предотвратява и ограничава вредата и да подобрява качеството на въздуха, за да се избегне неблагоприятните въздействия върху човешкото здраве и околната среда като цяло. Познаването на негативните ефекти върху околната среда показва реалното въздействие на човешката намеса върху природата и дава представа за сериозните последствия върху екосистемата и населението. Имайки предвид горното, за осигуряване на здравето, е необходим мониторинг на концентрациите на серен диоксид като се използват стандартни методи за измерване и подходящо оборудване. Този доклад разглежда източниците на замърсители във въздуха, ефекта от замърсяването на въздуха върху околната среда и проблеми, свързани с екотоксикологията и феномена на разпространяване, дължащ се на съществуването на SO₂ в околната среда.

Ключови думи: замърсяване, околна среда, екотоксикология, негативни ефекти, серен диоксид

Sources that are generating atmospheric pollutants

Sources of the pollutants are extremely varied, with numerous classifications otherwise in this respect, reflecting mainly the role of anthropogenic factor. Figure 1 summarizes the main classifications of sources of atmospheric pollution.



Fig. 1. Classification of air pollution sources

There are two types of pollutants:

- Primary air pollutants (sulfur dioxide, nitrogen oxides, carbon monoxide, volatile organic compounds and particulate matter);
- Secondary air pollutants (resulting from chemical reactions that occur between primary pollutants in the atmosphere and natural environment sometimes involves components such as water and oxygen).

Between the two types of pollutants are continuously inter-correlation. The most important pollutants are ozone, sulfur dioxide, nitrogen oxides and particulate matter.

Of the many air pollutants particular attention is given to: ozone (O₃), particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO_x), sulfur dioxide (SO₂) and lead due to the risk they can pose to human health and influence on the environment.

Negative effects on the environment due to air pollution with SO₂

Sulphur dioxide (SO₂) is a colorless gas with a pungent characteristic odor, heavier than air. Very soluble in water, the solutions are slowly oxidized to form sulfuric acid. SO₂ is soluble in alcohol. A liter of liquid SO₂ goes off about 500 liters of gas.

It has reduction character: reducing iodic acid, hydrochloric acid, mercuric chloride and permanganate fade. It is fixed by lead oxide (PbO₂), manganese oxide (MnO₂).

- Molecular weight: 64;
- Melting point: - 75.5° C;
- Boiling point: - 10° C;
- The critical temperature: 158° C;
- Relative density, gas: 2.3 (air = 1);
- Relative density, liquid 1.5 (water = 1);
- Vapor pressure at 20° C: 3.3 bar;
- Solubility mg / l water: hydrolysed;
- Appearance / Color: Colorless gas;
- Smell: Pungent;
- Auto-ignition temperature: Not applicable.

Effects on health: exposure to high concentrations over a short period of time can cause severe breathing difficulties (especially in people with asthma, children, the elderly and persons with chronic diseases of the airways); exposure to a low concentration in the long term may result in respiratory tract infections, may increase the dangerous effects of ozone.

Effects on plants: affects many plants visible negative effect on the structure and tissues is noticeable to the naked eye.

Effects on the environment: the atmosphere, contributing to the acidification of rainfall, with toxic effects on vegetation and soil; increasing the concentration accelerates the corrosion of metals due to the formation of acids; can erode stone, masonry, fiber, paper, leather and electrical components.

Acid rain is defined as atmospheric precipitation at pH <5.6. The term "acid rain", namely "acid rain" currently means of acidic deposition in rain, snow, fog or dry particles.

Acid rain occurs when SO₂ and NO_x emitted into the atmosphere are absorbed by water droplets, after passing through a series of chemical transformations. The compound drops back to earth as rain, snow, mist, dry powder, sleet, hail, increasing the acidity of the soil and affecting surface water hydrochemistry. The term "acid rain" is sometimes used more broadly, including all forms of acid deposition - both wet deposition, acid gases and particulates that are entrained from the atmosphere by rain and other precipitation and dry deposition, which entrained gases and particles in the atmosphere without precipitation (Fig. 2).

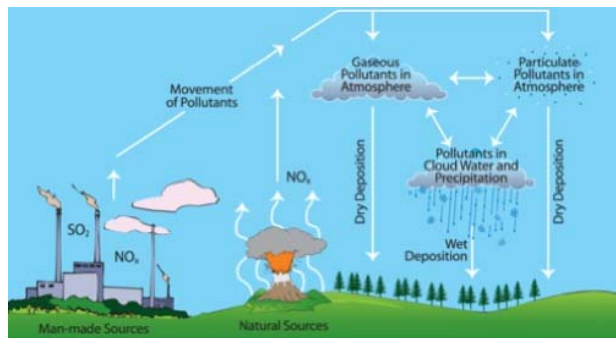


Fig. 2. The formation of acid rain

Determination of SO₂, is performed using the reference method, namely by ultraviolet fluorescence.

Figure 3 shows equipment for determining the immission of sulfur dioxide.



Fig. 3. Analysis of sulfur dioxide continuous kind Ecotech Serinus 50

Fluorescence is a phenomenon of photoluminescence which involves the generation of a first absorption phenomenon. Luminescent molecules excited by certain quantum states (in this case in the ultraviolet irradiation) remain in this state at least 10⁻⁹ seconds after returning to the ground state by emission glow. This secondary emission is proportional to molecules of sulfur dioxide (SO₂) in the sample and captured, converted and transmitted as electrical signals by photomultiplier tube (PMT) of the device.

Dispersion of gaseous pollutants

The harmfulness of industrial gaseous effluents that may be considered potential aggressors environment (people, animals, vegetation, materials), depends primarily on the concentration of these substances in the air in the vicinity of the ground. It is therefore important to specify the conditions for dispersion of pollutants in the atmosphere and effectiveness of means available to control this release.

The emission of the pollutant in the atmosphere may be accompanied by a significant rise of the pollutant plume, as if hot gases emitted from industrial chimneys. The element rises more, the greater the dilution vertical scattering that occurs before the pollutant to be observed on the ground.

Pollutants discharged down the chimney have a certain kinetic energy and forms a jet in the vertical direction. This effect is reinforced by buoyancy forces that arise due to gases, which have a much higher temperature than the surrounding atmosphere. By mixing with ambient air, it creates a temperature balance that by sharing environment cancels jet pulses.

Pollutant dispersion simulation by mathematical equations is inevitable in areas such as analysis and completion of remediation strategies for compliance with imissions, evaluation of critical episodes, broadcasters optimal spatial location, location alarm systems exceeding maximum permitted levels of pollution and correlating and analyzing simultaneity operation of pollution sources.

Ecotoxicology of surrounding environment

Toxicology is a discipline of interest include the basic sciences (pharmacology, biochemistry, epidemiology, etc.) and dealing with adverse effects from exposure to the action of chemicals living organisms.

Ecotoxicology is a sub-discipline of ecology that studies the effects of toxic chemicals on people and ecosystems.

Ecotoxicological effects materialize through changes in state and dynamics of a body or a different level of biological organization (cell, tissue, individuals, populations, ecosystems) resulting from exposure to chemical substance.

Concentration - response dependence

In toxicology, one of the basic principles is the dose - response. This dependence is underlying the assessment of environmental impacts due to toxic chemicals.

The overall ecological response to dose (concentration of a pollutant) comprises three areas:

- The effects are measurable;
- The effects are measurable effects in the population;
- The adverse effects are measurable in the community and / or ecosystem, while increasing the concentration of toxic chemicals.

This model is observed that organisms in an ecosystem has a different sensitivity to chemical exposure, and the answer is more or less severe depending on the level of exposure.

Exposure time - effect dependence

The time between exposure to various pollutants and when it is observed impact is different from the population at the community and ecosystem.

The time between exposure to various pollutants and the appearance of the effect (response) differ so pollutant nature and the nature of the organisms exposed to the pollutants concerned.

Accommodative response time to effect refers to the time of propagation of individual populations and the time required for feedback disrupted due to environmental interactions of chemicals.

Conclusions

The atmosphere is the broadest driver of pollutants whose effects are felt at the local level to the global level of all biotic and abiotic elements.

The major objective of environmental policy at both European and national levels, the prevention, restriction, damage and improve air quality in order to avoid adverse effects on human health and the environment as a whole.

Knowledge of the mechanisms of atmospheric pollution, involves studying the phenomena of four categories, namely:

- Emissions of air pollutants related to natural and anthropogenic sources;
- The transfer of pollutants from the source to the receiver (transmission);
- Immission, in other words, spatial distribution temporalo and concentrations of pollutants in the atmosphere;
- The effects of pollution on human health, the environment, construction and materials.

Ecotoxicological effects of air pollution is reflected by changes in state and dynamics of a body or a different level of biological organization resulting from exposure to chemical substance.

Description of air pollution dispersion phenomena, is according to the three components of the speed are using the continuity equation, the Navier - Stokes and Euler equation.

Among the gaseous pollutants of air, high potential harm includes: sulfur dioxide, nitrogen oxides, hydrocarbons and heavy metals.

Air pollution with sulfur dioxide generates acid rain that attacks mainly the leaves of plants (by blocking the respiratory system and disrupt the photosynthesis phenomena), and tree roots (neutralization of soil nutrients). Also, increasing the concentration of sulfur dioxide into the atmosphere accelerates corrosion of metals and can erode the stone, masonry, fiber, paper, leather and electrical components.

References

- Ciolea Daniela, Air depollution, Publisher Universitas, Petroșani 2012.
- Cristina Costache, Ecology and risk assessment, AGIR Publishing, București, 2006.
- Dănilă Gheorghe, Toxicological Data Guide, Medical Publishing House, București, 1984.
- Ioana Ionel, Anthropogenic sources of air pollution, Polytechnic University of Timisoara.
- Mihăiescu Radu, Integrated monitoring of the environment, Cluj Napoca 2014.
- Neagu Corneliu, General Industrial Toxicology, Ministry of Health, București 2013.
- Popa Ion, Toxicology, Medical Publishing, București, 1978;
- * * * Law no. 104 / 15.06.2011 on ambient air quality.
- * * * Directive 2008/50 / EC on ambient air quality and a cleaner air for Europe.

Recommended for publication by Editorial board.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА КОЕФИЦИЕНТА НА ТОПЛИНЕН ПРЕНОС ПРИ КОМПЛЕКСНО ОХЛАЖДАНЕ ЧРЕЗ КОНВЕКЦИЯ И РАДИАЦИОНЕН ОБМЕН НА СКАЛНИ ОБРАЗЦИ

Майя Вацкичева¹, Пламен Савов²

¹ Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, mayavack@gmail.com

² Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, psavov@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Разработването на откритите кариери изисква да се взимат мерки за своевременно отстраняване на газовете и аерозолни замърсители в тяхната атмосфера. Разликата в темпа на охлаждане на различните видове скали, влизащи в състава на подложната повърхност на кариерата, предоставя възможности за естествено проветряване чрез създаване на възходящи въздушни потоци. Във връзка с това интерес представляват физичните характеристики на скалите, определящи модовете на охлаждане на повърхността на кариерата – конвективен, радиационен или комплексен, включващ първите два. В настоящата работа са представени експерименталните резултати от измерванията на темпа на охлаждане на различни скални образци. Направена е оценка на коефициента на топлинен пренос от образците към околната среда според вида скала, както и на зависимостта на този коефициент от размерите на изследваните скални късове. Предвид сложността на физичните процеси, съпровождащи обмена на енергия с околната среда, експерименталното определяне на коефициента на топлинен пренос дава възможност за следващи изследвания на естественото проветряване на открити кариери.

Ключови думи: аерозолни замърсители, подложна повърхност, конвективно охлаждане, радиационно охлаждане, коефициент на топлинен пренос

CALCULATION OF HEAT TRANSFER COEFFICIENT FOR COMPLEX COOLING BY CONVECTION AND RADIATION EXCHANGE OF ROCK SAMPLES

Maya Vatzkitcheva¹, Plamen Savov²

¹ University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, mayavack@gmail.com

² University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, psavov@mgu.bg

ABSTRACT. The development of quarries requires to take measures for the timely removal of gas and aerosol pollutants in their atmosphere. The distinction in the rate of cooling of different types of rocks that formed the base surface of the quarry provides some opportunities for natural ventilation by creating rising air flows. In this respect it is important to establish the physical characteristics of rocks defining the modes of surface cooling of this career - convection, radiation or complex, including the both of them. This paper shows the experimental results of measurements of the rate of cooling of various rock samples. An evaluation of the coefficient of heat transfer of the samples to the environment according to the type scale and the dependence of this ratio on the size of the studied rocks was made. Considering the complexity of the physical processes accompanying the exchange of energy with the environment, the experimental determination of the coefficient of heat transfer will allow the further research into the natural ventilation of open quarries.

Key words: aerosol pollutants, convective cooling, radiative cooling, coefficient of heat transfer

Въведение

Във връзка с възможността за генериране на естествено проветряване и управление на интензитета и посоката на възходящите въздушни потоци в атмосферата на откритите рудници и кариери, интерес представлява изучаването на термодинамичните процеси на нагриване и охлаждане на подложната повърхност (Бабаев и др, 1987; Бересневич и др, 1990; Никитин и Битколов, 1975; Vodnор et al., 2008). Тези процеси в общия случай са сложна функция от вида на скалите и/или минералите, тяхната големина, разпределението им по склоновете на кариерата и не на последно място и на метеорологичните параметри.

В настоящата работа са представени резултати от изследване на скоростта и начина на охлаждане на различни скални образци. Определени са коефициентите

на топлинен пренос в зависимост от едрината на късовете и вида на скалите. Показано е, че тези коефициенти са сложна функция на излъчващата повърхност и кухините между отделните скални късове.

Теоретична постановка на разглеждания проблем

Процесите на охлаждане на скалите, влизащи в състава на подложната повърхност на открита кариера, са конвективен и радиационен. При конкретни метеорологични условия в кариерата и в зависимост от физичните характеристики на скалите може да се оцени общото влияние на тези два вида обмен на енергия.

Охлаждането на дадено тяло като комплексен процес се дава с емпирично изведеното диференциално уравнение на Нютон (Incropera, F.P et al.)

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha S(T_{\text{sur}} - T), \quad (1)$$

където dQ е количеството топлина, пренесено през повърхнината на тялото S за време dt . T е температурата на тялото, а T_{sur} – на околната среда. α е т. нар. коефициент на топлинен пренос, който зависи от геометрията на тялото, състоянието на повърхността му, мода на топлинен пренос и други фактори.

Уравнение (1) може да бъде изразено и чрез топлинния капацитет C на тялото като се има предвид, че $Q = CT$. Това е по-удобно за практически цели, доколкото стойностите му са добре известни за различни вещества, в това число и за разнообразни видове скали.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\alpha S}{C}(T_{\text{sur}} - T) = k(T_{\text{sur}} - T). \quad (2)$$

Това уравнение има решение от вида

$$T(t) = T_{\text{sur}} + (T_0 - T_{\text{sur}})e^{-kt}, \quad (3)$$

където T_0 е началната температура на тялото.

Уравнение (3) показва, че температурата на тялото T експоненциално намалява, като се стреми да достигне температурата на околната среда T_{sur} , и че темпът на охлаждането зависи от съотношението

$$k = \frac{\alpha S}{C}. \quad (4)$$

Колкото стойностите на k са по-високи, толкова по-бързо е охлаждането.

Постановка на експеримента

Поради големия брой фактори, от които зависи коефициентът на топлинен пренос α (респективно от тях зависи и k), неговите стойности могат да се определят само експериментално.

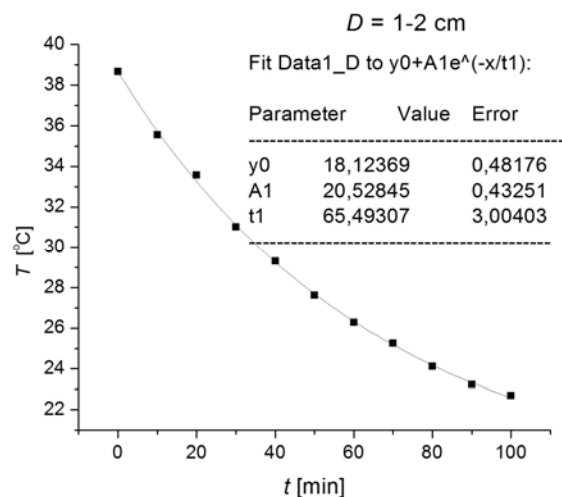
В настоящата работа е представено изследване, проведено в две части: 1) определяне на зависимост на коефициента на топлинен пренос от едрината на скални късове; 2) определяне на коефициента на топлинен пренос за различни видове скали.

Определяне на зависимостта на α от едрината на скалните късове

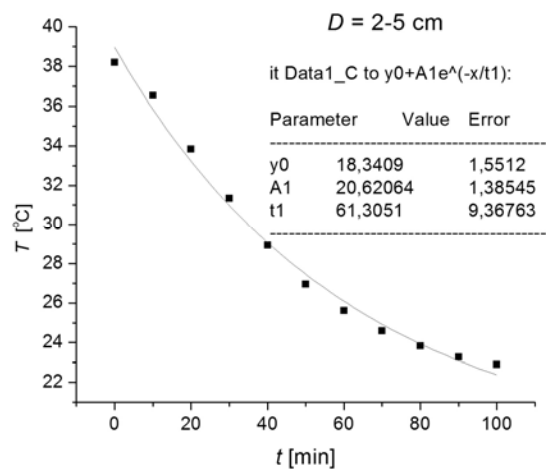
Измерванията са проведени за три еднакви по обем образеца, съставени от скални късове варовик с едрина 1-2 cm, 2-5 cm, 5-10 cm и един монолитен къс - 20 cm. Обемът на всички образци е равен на този на монолитния къс – $V = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

Образците са нагreti до 40 °C и са оставени да се охлаждат при контакт с околния въздух (20 °C). За период от 100 min е измервана температурата им през интервали от 10 min, като е използван термистор - NTC 8.20M.

Експерименталните резултати са представени на Фиг. 1, 2, 3 и 4 по нарастване на диаметра D на късовете.



Фиг. 1. Охлаждане на варовик – 1-2 cm

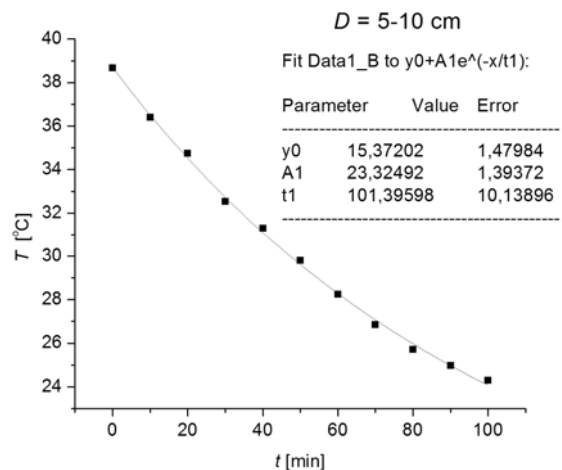


Фиг. 2. Охлаждане на варовик – 2-5 cm

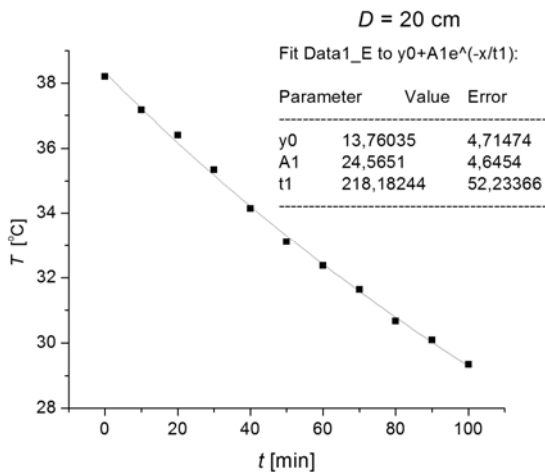
Измерените стойности на температурата са интерполирани с функция от вида

$$y(x) = y_0 + A_1 e^{-x/t_1}, \quad (5)$$

заложена в опциите на програмата Origin, с която са обработвани резултатите.



Фиг. 3. Охлаждане на варовик – 5-10 cm



Фиг. 4. Охлаждане на варовик – 20 cm

От сравнението между изразите (3) и (5) се вижда, че коефициентите в (5) имат следния смисъл

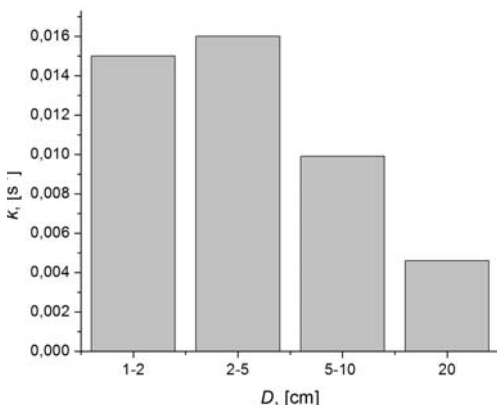
$$y_0 = T_{sur}, \quad (6)$$

$$A_1 = T_0 - T_{sur}, \quad (7)$$

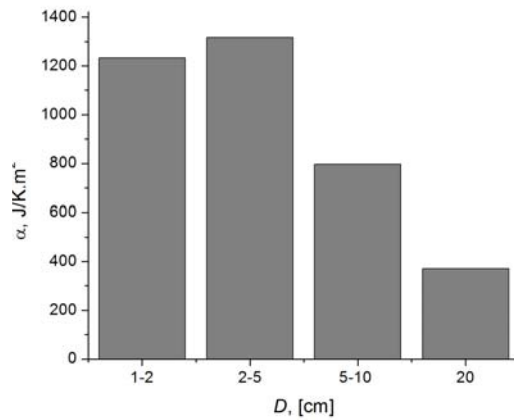
$$t_1 = \frac{1}{k}. \quad (8)$$

Равенства (6) и (7) и стойностите на коефициентите (могат да се видят на фигурите) показват, че има добро съвпадение между теория и експеримент, което е и основание за използване на описания теоретичен модел.

Равенство (8) дава стойностите на коефициента k , а оттам и на коефициента на топлинен пренос α . Използвани са следните стойности за топлинния капацитет на варовика и площта на излъчвателната повърхност на образците: $C = 10,5 \text{ kJ/K}$, $S = 0,13 \text{ m}^2$. Резултатите са представени на диаграмите на Фиг. 5 и 6. Те показват, че с увеличаване на големината на скалните късове, скоростта на охлаждане бързо намалява. При скални късове с размери 2-5 cm, обаче се наблюдава локален максимум (който може и да е глобален) в скоростта на охлаждане. Този ефект би могъл да се дължи на няколко факта или на тяхното общо влияние – конкретния размер и форма на въздушните кухини между скалните късове, вида на скалата и параметрите на околната среда (температура, влага, въздушни течения). Но за да се каже това със сигурност са необходими допълнителни измервания на тези процеси.



Фиг. 5. Стойности на коефициента k



Фиг. 6. Стойности на коефициента α

Определяне на α за различни видове скали

Коефициентът на топлинен пренос е определен и за няколко вида скали, като се използва същата методика както в първата част на изследването.

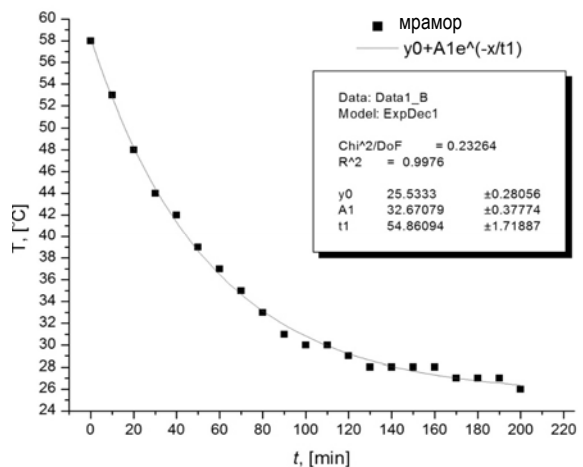
$$\alpha = \frac{kC}{S} = \frac{cm}{St_1}, \quad (9)$$

където c е специфичния топлинен капацитет, а m е масата на образеца.

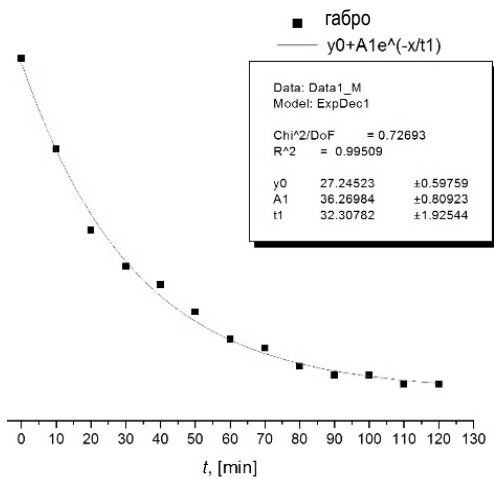
Температурата на околната среда е 24-25 °C. Характеристиките на всеки образец са посочени в Табл. 1. Данните за коефициентите на интерполацията са представени на графиките от Фиг. 7 до Фиг. 11.

Таблица 1

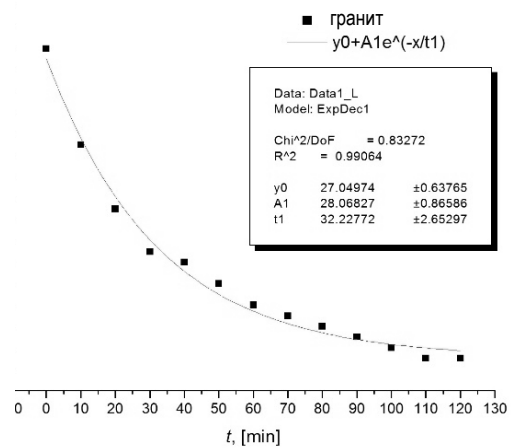
| Вид | m , kg | S , m ² | c , J/kg.K |
|---------------|----------|----------------------|--------------|
| мрамор | 1,85 | 0,0355 | 420 |
| габро | 0,45 | 0,0165 | 590 |
| пясъчник | 0,5 | 0,0165 | 900 |
| вулкански туф | 4,6 | 0,0768 | 1380 |
| гранит | 0,6 | 0,0165 | 700 |



Фиг. 7. Охлаждане на мрамор



Фиг. 8. Охлаждане на габро

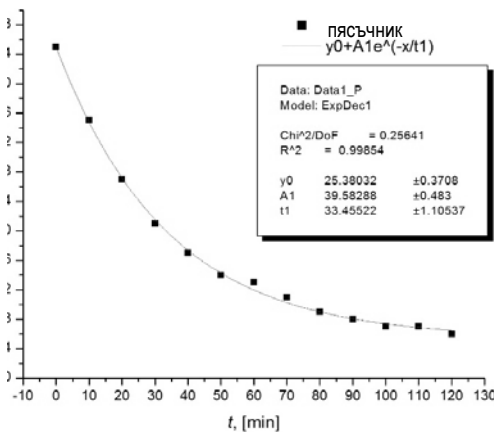


Фиг. 11. Охлаждане на гранит

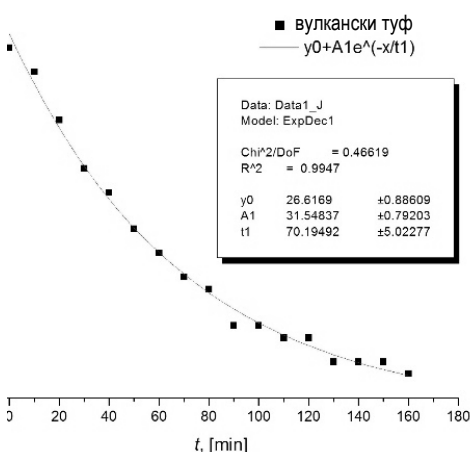
Изчислените стойности на коефициента на топлинен пренос са както следва:

Таблица 2

| Вид | α , J/К.м ² |
|---------------|-------------------------------|
| мрамор | 399 |
| габро | 229 |
| пясъчник | 815 |
| вулкански туф | 1178 |
| гранит | 790 |



Фиг. 9. Охлаждане на пясъчник



Фиг. 10. Охлаждане на вулкански туф

Заклучение

От анализа на експерименталните резултати и свързаните с тях моделни пресмятания е показано, че коефициентът на топлинен пренос, определящ скоростта на охлаждане на скалите, е сложна функция на охлаждащата повърхност.

Литература

- Бабаев, В., В. Ф. Будымка, Т. А. Сергеева. *Теплофизические свойства горных пород*, - М., Недра, 1987. – 156 с.
- Бересневич, П., В. Михайлов, С. Филатов. *Арология карьеров*, – М., Недра, 1990. – 280 с.
- Никитин, В. С., Н. З. Битколов. *Проверивание карьеров*. М., Недра, 1975. – 258 с..
- Bodnor, T., Benez, and Kozel, K. 2008. Numerical simulation of flow and pollution dispersion in the area of opencast coal mine. – *American Institute of Physics, Conference proceedings*. 1048, 100-103.
- Incropera, F.P., D.P. DeWitt, T.L. Bergman, A.S. Lavine. *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons, USA, VIth edition - 1070 p.

Статията е рецензирана от проф. Вили Лилков и препоръчана за публикуване от кат. „Физика“.

БЕЗЦИАНИДНО ИЗВЛИЧАНЕ НА БЛАГОРОДНИ МЕТАЛИ

Теодора Янкова, Марин Ранчев, Ирена Григорова, Иван Нишков

*Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, катедра "Обогатяване и рециклиране на суровини",
inishkov@gmail.com*

РЕЗЮМЕ. Проблемите при използването на цианиди в минната и металургична индустрия, формират значително голям брой изследвания, насочени към разработването на екологосъобразни технологии за извличане на благородни метали. Процесът цианиране се развива много интензивно. За времето от въвеждането му в промишлена експлоатация (края на XIX век и началото на XX век) и до днес това е основният технологичен процес за получаване на благороден метал като крайна продукция. През последните години се наблюдава сериозен интерес в намирането на алтернативи или подобряване на вече изпробвани, но не дотам рационализирани процеси при извличането на благородни метали. Високата токсичност на алкалните соли на циановодородната киселина, налагат необходимостта да се водят интензивни изследователски работи за заменянето им с по-слабо токсични реагенти. В статията са синтезирани най-обещаващите технологии като – тиокарбамидно и тиосулфатно извличане, хлоридно, бромно и тиоцианидноизлужване, както и някои халогениди и агломерации от типа „въглища - петрол“ и не на последно място различни щамове микроорганизми. Всеки един от изброените по-горе процеси има своите предимства и недостатъци спрямо всеизвестното цианидно извличане. В световен мащаб са проведени множество лабораторни тестове за определяне ефективността на тези методи. По време на излужването протичат сложни химични процеси и е необходимо постоянно поддържане на параметрите на системата. Получените високи степени на извличане на ценни компоненти и по-слабата токсичност дават основание тези методи да се считат за подходящи алтернативи на цианидното извличане.

Ключови думи: извличане, благородни метали, методи, технологии

NON CYANIDE RECOVERY OF PRECIOUS METALS FROM METALLURGICAL INDUSTRY

Teodora Yankova, Marin Ranchev, Irena Grigorova, Ivan Nishkov

*University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, Department of Mineral Processing and Recycling,
inishkov@gmail.com*

ABSTRACT. The issues surrounding the use of cyanide in the mining and metallurgical industries, has incited considerable amount of investigations into the development of more environmentally benign technologies for extraction of precious metals. Lately, the cyanidation process has developed very intensively. Since the time from its introduction into the industrial use (by late 19th century and early 20th century) and today, it is the main technological process for the obtaining of noble metals, as a final salable product. Over the past years, a serious interest in finding an alternatives or improve on already tested, but not so streamlined processes for recovery of precious metals has been observed. The high toxicity of the alkaline salts of hydrogen cyanide acid, impose the necessity of intensive research in order to replace these salts with less toxic reagents. The most promising alternatives as: thiocarbamide and thiosulphate leaching, chloride, bromine and thiocyanate leaching, as well as some halides and "coal-oil" agglomeration and last but not least various strains of microorganisms have been discussed in this paper. Each of the abovementioned processes has its advantages and disadvantages to the notorious cyanide leaching. Numerous laboratory tests to determine the effectiveness of those methods have been globally conducted. Usually, complex chemical processes during the leaching operation have occurred and the constant maintenance of the system parameters it's required. The high precious metals recovery rates and the lower toxicity are giving cause, that these methods could be considered as suitable alternatives to the cyanide leaching.

Key words: recovery, precious metals, methods, technologies

Въведение

Съвременните темпове на развитие на индустрията, намаляването на запасите от минерални суровини, съпътствано от нарастващото им потребление и не на последно място високите екологични норми поставят проблема за пълното им и екологосъобразно извличане не само от първични източници, но и от алтернативни такива.

Съществена роля в икономиката на развитите страни има добива на благородни метали. Като такива са познати злато, сребро, платина и други. Основен метод за тяхната преработка е цианирането.

Процесът цианиране се развива много интензивно. За времето от въвеждането му в промишлена експлоатация (края на XIX век и началото на XX век) и до днес това е основният технологичен процес за получаване на благороден метал като крайна продукция. Поради високата токсичност на алкалните соли на циановодородната киселина, използвани по време на този процес, все по-често се търсят негови ефективни алтернативи. Същевременно с това се търсят и нови източници, от които биха могли да бъдат извлечени благородни метали.

Установено е, че подходящи такива са някои продукти от хидрометалургичната промишленост. В състава на суровините получени след окислително пържене се включват малки количества сребро и злато. С помощта на

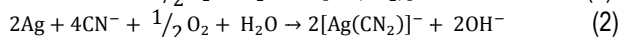
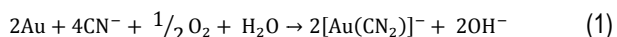
подходяща технология за тяхното оползотворяване, могат да бъдат доведени до желан краен продукт.

Целта на настоящото изследване е изучаване ефективността и екологосъобразността на безцианидните методи за извличане на благородни метали от тези продукти и от някои метални концентрати. Направен е кратък обзор на световния опит при тяхното прилагане.

Цианидно извличане

Установено е, че разтварянето на злато и сребро в слаби разтвори на алкални цианиди може да бъде използвано за развитие на ефективен технологичен процес, при който се постига максимални технологични показатели при сравнително ниски общи разходи (Балтов, 2012).

Механизмът на взаимодействие на злато и сребро с цианидни соли може да бъде представен със следните реакции:



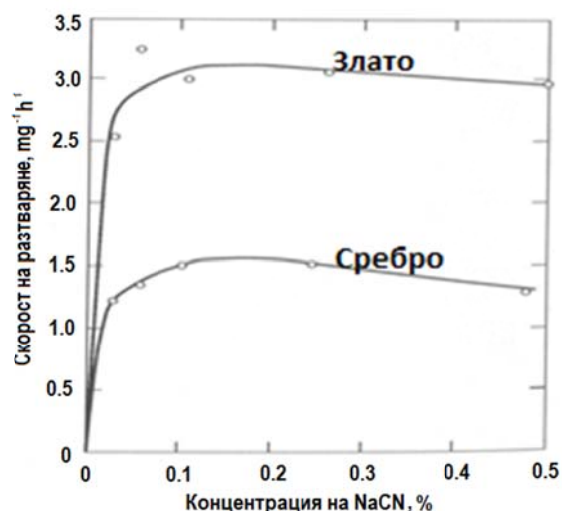
Цианидните йони са токсични. Някои соли като натриевия цианид намират приложение в повече от един процес, например галванотехника и извличане на злато (Jones, 1976).

Цианидни соли, като натриев цианид, калиев цианид (KCN) и калциев цианид [$\text{Ca}(\text{CN}_2)$] се използват като източници на цианидни йони в излугването. Те се разтварят във вода и образуват метален катион и свободни цианидни йони (CN^-). Йоните хидролизират във вода и се получава циановодород (HCN) и хидроксилни (OH^-) йони. В алкален разтвор при рН около 9.3, цианидите съществуват както като циановодород, така и като свободни цианиди йони. По-високо рН от 9.3 увеличава количеството на свободен цианид в разтвора (Srihthammavut, 2008).

Разтварянето на злато с цианиди е окислително редуциращ процес, в който цианиден йон образува стабилен комплекс с Au^+ [$\text{Au}(\text{CN}_2)$]. От показаната по-горе реакция се установява, че златото се разтваря в силно разредени цианидни разтвори. Скоростта на разтваряне на златото се увеличава линейно с увеличаване на концентрацията на цианид до достигане на максимум. След това увеличаването на концентрацията няма ефект, (фиг. 1), (Habashi, 1999).

През последните две десетилетия, значителен брой публикации (повече от 500), разглеждат най-разпространените алтернативи на процеса цианиране.

В таблица 1 са показани приблизителните процентни съотношения на статиите и патентите, публикувани за всеки един от предлаганите възможни заместители (Aylmore, 2005).



Фиг. 1. Ефект от концентрацията на цианид влияеща на скоростта на разтваряне на златото във въздушно наситен разтвор (Habashi, 1999)

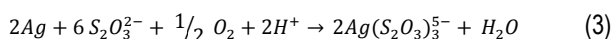
Таблица 1. Излугващи вещества, алтернативни на цианидните компоненти (% публикации)

| | |
|---|------|
| 1. Тиосулфат ($\text{Cu (II) - NH}_3 - \text{S}_2\text{-O}_3$) | 33 % |
| 2. Тиоурея ($\text{Fe (III), CS(NH}_2)_2$) | 26 % |
| 3. Халогениди ($\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$) | 15 % |
| 4. Хлоридно окислителни процеси | 4 % |
| <i>Царска вода; Кисел ферихлорид; Процес на Хабер</i> | |
| 5. Сулфидни системи | 5 % |
| <i>Натриев сулфид; Полисулфиди; Биосулфати</i> | |
| 6. Амоняк/ O_2 или Cu (II) | 2 % |
| 7. Бактерии/ природни киселини | 3 % |
| 8. Тиоцианид/ Fe (III) | 4 % |
| 9. Нитрили/ O_2 или Cu (II) | 3 % |
| 10. Цианиди + други комбинации | 5 % |
| <i>Амониев цианид; Алкални циано съединения; Калциев цианамид; Бромно цианид;</i> | |
| 11. Други | 2 % |
| <i>Електролиза на руден пулп; CSUT; DMSO; DMF; BioD реагент</i> | |

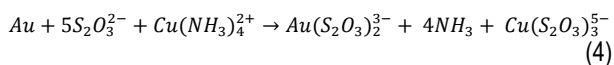
Три четвърти от работата се фокусира върху тиосулфатното, тиокарбамидното и халидните излугващи системи. Поради това в настоящата разработка, основно внимание ще се обърне на тези три излугващи метода, както и на тиоцианидното и бромното, а също и методите от типа „Агломерации, възлища-петрол-злато“.

Тиосулфатно извличане

По-голяма част от проучванията на тиосулфатните системи се фокусира в излугването на метални злато и сребро. Въпреки че, тези реакции са термодинамично благоприятни, излугването не протича в резултат на много ниската скорост на понижаване на кислорода (Zipperian et al., 1988, Aylmore et al., 2001).



Поради тази причина се добавят медни (Cu^{2+}) и амониени NH_4^+ катиони. В този случай мед-тетраамин комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ действа като първичен окислител (Aylmore et al., 2001). Примерната стехеометрия на тази реакция е (Zipperian et al., 1988):



Механизма се усложнява от потенциалното окисляване на тиосульфата до тритионат $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ и тетратионат $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, които се образуват лесно под рН 10 (Aylmore, 2001; Ahern, 2005).

Излужване на сребро с тиосулфат все още се провежда в райони на Мексико (Dreisinger, 2011 г.), въпреки, че понастоящем по-голямата част от сребърните руди се извличат чрез метода цианиране. Прилагани са много начини за излужване на сребърен сулфид с тиосулфат, с използване на различни допълнителни реагенти и условия. Медно-амониачната катализирана система е най-често изучаваната, поради способността да извлича злато, сребро и сребърни сулфиди (Flett et al., 1983; Briones et al., 1998; Aylmore et al., 2001).

Използването на тиосулфат при извличането на злато е възпрепятствано поради различни причини, като например: висока консумация на реагент, протичането на няколко окислителни реакции. Нежеланите ефекти са резултат от наличието на други метали и ниска скорост на процеса (Kuzugundli, 1999).

Тиокарбамидно извличане

Излужването на сребърни и златоносни руди с тиоурея за пръв път е приложено през 1960 година в Русия. В съвременната литература този метод е разглеждан като метод за обогатяване на руди равностоеен на директното цианиране.

Екстрахирането на трудно обогатими сребърни и златоносни продукти, използвайки кисел разтвор на тиоурея, представлява прогресивен излужващ метод. Тиоурейта намалява разтварянето на мед, желязо, цинк, арсен, антимон и олово, за разлика от цианидно излужващите разтвори, в които тези метали и техните сулфиди са лесно разтворими. За да се постигне високо извличане на благородните метали с тиоурея е необходимо значително кратко време за излужване.

Директното цианиране на трудно обогатими руди не е икономически изгодно, поради ниското оползотворяване на благородните метали. Сред неконвенционалните излужващи реагенти, тиоурейта изглежда най-ефективна.

В сравнение с директното цианиране, излужването посредством тиокарбамид е по-подходящо поради следните причини:

- Трудно разтваря мед, желязо, цинк, арсен, антимон, олово и сулфиди, докато в цианидните разтвори тези елементи и съединения са лесно разтворими в повече

или по-малко сложни цианокомплекси, които редуцират разтварянето на злато и сребро и увеличават разхода на реагент.

- При излужване с тиоурея не е необходимо предварително третиране на трудно обогатимите руди, както преди цианирането. Такава предварителна обработка включва окислително пържене, биологично излужване, промиване под налягане, окислително излужване и т.н. (Vodvarka, 1987).

Токсичността на излужването с разтвор на тиоурея не може да бъде напълно обяснена. Според някои източници тиокарбамида е слаботоксичен (Becker et al., 1983; Deshanes, 1986), докато стари медицински книги (Marhold, 1964; Vondarecek, 1985) описват тиокарбамида като високо токсично вещество влияещо на психиката. Многократната интоксикация може да доведе до трайни последици (загуба на бели кръвни тела). През последните години се допуска, че тиоурейта е канцероген.

Излужващите процеси с използване на тиоурея са били тествани на различни суровини. Задоволителни резултати са постигнати с пирит, арсенопирит и халкопирит, антимон-златни концентрати и т.н., където се съобщава за извличане достигащо 99%. Тези материали обаче са много специфични, така че резултатите от излужването не могат да се обобщят (Vodvarka, 1987).

Тиоцианидно извличане

За първи път през 1905 година се демонстрира, че тиоцианидите разтварят ефективно златото в присъствието на подходящ окисляващ реагент (White, 1905). Излужването на златото с тиоцианиди, осъществявано при рН между 1 и 2, позволява използването на желязо (III) като окислителен агент. По време на разтварянето на златото от железните (III) – тиоцианиди, Fe (III) е редуцирано до Fe (II) докато трае окислението на SCN^- , произвеждайки няколко междинни форми като $(\text{SCN})^{3-}$ и $(\text{SCN})_2$, които могат да окислят и конгломерират златото. Във водни разтвори подкисленият тиоцианид може да разтвори златото, за да се образуват Au (I) и Au (II) комплекси, което до голяма степен зависи и от редокс-потенциала на разтвора. Колмогоров и др. (Kholmogorov et al., 2002) посочват сведения за извличане на около 95 % от златото от слабо кисели разтвори, възстановявайки тиоцианидните комплекси посредством въглеродни адсорбенти и йонообменни смоли.

Халогениди

Използването на халогенидни (флуоридни, хлоридни, бромидни, йодидни и астинидни) системи за разтварянето на благородни метали, предшества процеса цианиране. Те както всички други процеси на излужване имат своите предимства и недостатъци (laBrooy et al., 1994).

Намиращи се в 7А група от периодичната система, тези 5 неметални елемента (F, Cl, Br, I, At) съдържат по 7

електрона във външните си обвивки и окислително число -1. Халогените съществуват при стайна температура и в зависимост от агрегатното състояние на веществата се характеризират по следния начин:

- Твърдо – Йод, Астатий;
- Течно – Бром;
- Газообразно – Флуор, Хлор.

С изключение на флуора (F) и астатия (At Astatine - най-рядко срещания радиоактивен химичен елемент на земята), всички халогени са били тествани и/или използвани за извличане на благородни метали като злато, сребро и др. (Moir, 1906).

Преди началото на цианидното извличане, като излужващ реагент на злато от угарки, руди и концентрати, изключително широко се е използвал хлора. Използвани са различни методи на излужване. Някои от методите включват използването на хлорен газ („Deetken“ или „Mears“ процеси), други прилагат хлорна вар и сярна киселина („Munktel“ процес), трети методи информират за смесване на калиев перманганат ($KMnO_4$), натриев хлорид ($NaCl$) и сярна киселина (H_2SO_4) – „Black-Etard“ процес. Смесии от хлор и солна киселина (HCl) все още се използват, с цел разтварянето на злато и метали от групата на платината (PGM's - Pt, Ru, Rh, Pd, Os) в различни рафинерии по света.

Извличането на злато чрез хлор става сравнително бързо, особено при ниски стойности на рН на разтвора:



Интензивността на хлорирането се подобрява при: ниско рН, високи разходи на хлор, повишена температура и голяма повърхностна площ на обработваната суровина. Въпреки, че разтварянето на златото с хлор е значително по-бързо от цианидното, ниските концентрации на сулфиди или при наличие на някои реактивни компоненти в изходната суровина, може да доведе до значителна консумация на реагенти и редуциране на $AuCl_4^-$ анион обратно до метално злато.

Редица изследвания са проведени за определяне ефективността на хлорните съединения при излужването на благородни метали. В исторически план, анионния $AuCl_4^-$ комплекс е извлечен от излужващия хлорен разтвор, посредством естествено отлагане върху въглерод или въглен за получаването на метално злато. След изгарянето на „набогатения“ въглен, златото се отделя като краен готов продукт. Днес металното злато от златно-хлорния комплекс се извлича с помощта на активен въглен, което като цяло води до загуба на ценен компонент в отпадъка, поради захаяването на фините златни частици от повърхността на активния въглен. Хлоридното излужване е по-трудно за приложение, в сравнение с цианидните процеси, поради няколко причини (Hilson et al., 2004), а именно:

- За да може оборудването да устои на силно корозивните киселини и окислителни условия е

необходима да бъде изработено от специална неръждаема стомана и облицовано с гума;

- Хлорния газ е силно отровен и неговото задържане е задължително, за да се позволи оптималното му оползотворяване и да се избегне риска за здравето на хората;
- Въпреки че, през 80-те години на XX век хлорирането се е прилагало за предварително третиране на трудно обработваеми и карбонатни руди в няколко фабрики в САЩ, от тогава са известни само няколко пилотни или демонстрационни проучвания за използването на тези системи.

Бромно извличане

За първи път бромът (Br) е представен като разтворител на златото през 1846 година. В присъствие на катиони, например - NH_4^+ и окислителен агент в работния разтвор, скоростта на излужване значително се увеличава. Бромидът може да се добави към излужващия разтвор заедно с хлор или натриев хипохлорид като окислител, превръщайки бромидата (Br^-) в бром (Br) (Yannopoulos, 1991).

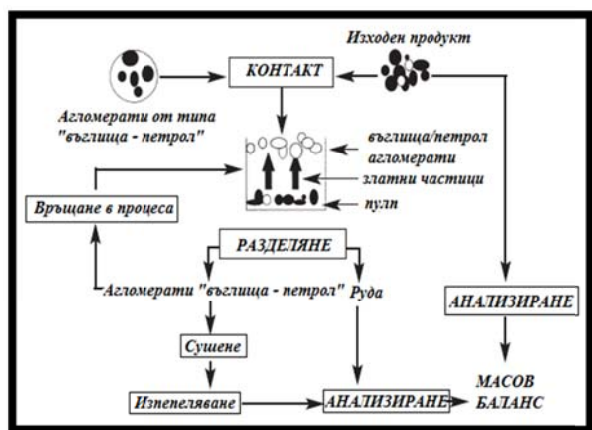
Въпреки, че от дълго време е признат като мощен екстрактант на златото, от съвсем скоро неговото приложение, започва сериозно да се обмисля. Бромът предлага редица предимства, включвайки бърза екстракция, нетоксичност и приспособимост към широкия диапазон на рН стойностите. Независимо, че високите темпове на разтваряне, придават определено предимство пред цианидните методи, често при бромното извличане се наблюдава висока консумация на реагенти. В допълнение, при този висок разход на реагенти е много възможно, взаимодействието им с други елементарни вещества, образувайки токсични съединения, при което разходите за облицовъчни материали, които биха издържали на тези тежки условия и въздействието върху здравето на хората, могат да бъдат извънредно високи.

Все по-голямо внимание се отделя на “бромид-бромната система“, особено след като “Great Lakes Corporation“ патентоват бромнен процес за извличане на злато, който се базира на действието на излужващ реагент с наименованието: дибромо диметилхидантоиново съединение (dibromo dimethylhydantoin), (Tran et al., 2001).

Агломерации от типа „въглища – петрол – злато“ (coal-oil-gold agglomeration CGA)

Методът „въглища – петрол - злато“ (ВГЗ) е установен като една от алтернативите на цианидното извличане при по-широко мащабните операции. Напоследък този метод, придобива популярност и като заместител на по-ниско производителните схеми на преработка, посредством метода на амалгамация (разтваряне на ценните метали в живак).

Методът „въглища – петрол – злато“ е създаден и патентован от изследователски екип на „British Petroleum“ (BP) през 80-те години на XX век и се базира на извличането на хидрофобните (олеофилни) златни частици от рудни/металургични пулпове в агломерати, образувани от въглищни и нефтени продукти. Нефтените масла играят ролята на свързващо вещество между въглищата и златните частици, като въглищата са носителите на минерала, което дава възможност за последващото ефективно отделяне на маслената фаза. Агломератите „въглища – петрол“ се връщат отново в процеса с цел допълнително адсорбиране на ценен компонент, след което се осъществява разделяне и по нататъшна преработка за получаване на златен „бульон“. На Фигура 2 схематично е показана основната концепция на метода „въглища – петрол – злато“ (CGA).



Фиг. 2. Основна концепция на метода „въглища – петрол – злато“

Заклучение

В настоящата разработка е направен кратък обзор на най-обещаващите алтернативи на цианидните технологии при преработката на благородни метали. Въпреки значителния брой на проведените лабораторни изследвания, повечето, ако не всички от възможните заместители на цианидния процес, показват някои ограничения, които биха възпрепятствали съвременното им приложение в минната, металургичната и други промишлености. Тиокарбамидното (Тиоурея) извличане, например, въпреки, че е доказана и подходяща технология при извличането на злато, сребро и други ценни метали, се свързва с високи разходи за детоксификация, ограничена възможност за рециклиране и не леки за контрол експлоатационни параметри.

Независимо от предимствата, които тиосульфатното извличане предлага, при този процес се наблюдават същите недостатъци, както при тиоуреята – разходи за отстраняване на нежелани остатъчни елементи и слаба рециклируемост. В същото време, тиоцианидния метод, като по-стабилен в сравнение с предишните два, продължава да бъде усилено изучаван с цел преодоляване на някои значителни недостатъци, преди да може да се разглежда като надеждна алтернатива на цианидното извличане. Излужването чрез халогениди, осигурява по-голяма гъвкавост в сравнение с цианидните процеси, като дозите на използваните реагенти могат да

бъдат контролирани, с цел повишаване скоростта на разтваряне. Въпреки това, златните халогениди (AuX) са нестабилни и критиците остават скептично настроени, тъй като по-вreme на процеса се изисква постоянен контрол на химичните и операционните параметри, с цел поддържането на злато в работния разтвор (Aylmore, 2005). Процесът CGA или агломерации от типа „въглища – петрол – злато“ (coal-oil-gold agglomeration), разработен и патентован през средата на 1980 години е подходящ само за обработка на свободни златни частици и е по-вероятно да се превърне в заместител на живачна амалгамация, отколкото на цианидния процес (Gavin - Hilson, Monhemius, 2005).

Измежду всички посочени по-горе процеси, тиосульфатното, тиокарбамидното и хлоридното излужване, изглеждат като най-благоприятни опции на цианидните методи при преработката на благородни метали. Въпреки това, при разработването на алтернативните методи, от изключително голямо значение е намаляването на консумацията на реагенти и подобряване извличането на ценния компонент (злато, сребро и др.). Предварителни проучвания засягащи екологичните и човешките рискове, трябва несъмнено да бъдат взети под внимание, преди комерсиализацията, особено в екологично чувствителни райони (Aylmore, 2005).

Литература

- Балтов, И., И. Дончев, *Георесурси и технологии за преработка на златни и златосъдържащи руди в България*. С., Геология и минерални ресурси, 2012.
- Ahem, N., *Thiosulfate Degradation During Gold Leaching in Ammoniacal Thiosulfate Solutions: A Focus on Trithionate*, University of British Columbia, 2005, 211 pp.
- Aylmore, M. G., *Alternative lixivants to cyanide for leaching gold ores*, 2005.
- Aylmore, M.G. & Muir, D.M., *Thiosulfate Leaching of Gold– A Review. Minerals Engineering, Vol 14, 2001, pp. 135-174.*
- Becker E. et. al., *Gold recovery from non-metallic secondary ram materials by leaching with thiourea and adsorption on ion exchangers*; Hydrometallurgy, 1983.
- Briones, R. and Lapidus, G.T., *Leaching of silver sulfide with the thiosulfate ammonia- Cupric ion system*. Hydrometallurgy, 1998, 50(3): 243-260.
- Deshenes G., *Literature survey on the recovery of gold from thiourea solutions and the comparison with cyanidation*. CIM Bulletin, 79, 1986, № 11.
- Flett, D.S., Derry, R. and Wilson, J.C., *Chemical Study of Thiosulfate Leaching of Silver Sulfide*. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 1983, 92(DEC): C216-C223.
- Gavin-Hilson, A.J. Monhemius, *Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?*, 2004
- Habashi, F. *Text book of Hydrometallurgy*. Quebec City, Canada.1999.
- Jones, M.M., Netterville, J.T., Johnston, D.O., and Wood, J.L., *Chemistry, Man and Society*, Sec. Ed., W.B. Saunders Co., Philadelphia, pp 426-432. 1976.

- Kholmogorov AG, Kononova ON, Pashkov GL, Kononov YS. *Thiocyanate solutions in gold technology*. Hydrometallurgy 2002; 64:43e8.
- Kuzugudenli, O.E., Kantar, C. *Alternatives to gold recovery by cyanide leaching*. Erc. Univ. Fen Bil. Derg. 1999, 15(1-2): 119-127.
- laBrooy SR, Linge HG, Walker GS. *Review of gold extraction from ores*. Minerals Engineering 1994;7(10):1213e41.
- Marhold J. *Industrial toxicology survey*, Prague, 1964
- Moir J. *Thiocarbamide e a new solvent for gold*. Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa 1906;332e6.
- Shrithammavut, W. *Modelling of Gold Cyanidation*. Master of Science Thesis, Lappeenranta University of Technology, 2008.
- Tran T, Lee K, Fernando K. *Halide as an alternative lixiviant for gold processing e an update. Cyanide: social, industrial and economic aspects*. New Orleans: Minerals and Materials Society; 2001. p. 501e8.
- Vodvarka P., *Leaching tests using thiourea, Fizikochemiczne problem mineralurgii*, 1987, pp. 275-281.
- Vondaracek V.; Riedl O.; *Clinical toxicology*, Prague, 1985.
- White HA. *The solubility of gold in thiosulphates and thiocyanates*. Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa 1905; 6:109e11.
- Yannapoulus, J.C., *The Extractive Metallurgy of Gold*, van Non strand Reinhold, New York. 1991.
- Zipperian, D., Raghavan, S., and Wilson, J. P., *Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulfate Leaching from a rhyolite ore*. Hydrometallurgy,, 1988, 19, 361-375.

Статията е рецензирана от доц. М. Мочев и препоръчана за публикуване от кат. "Обогатяване и рециклиране на суровини".

ИЗПОЛЗВАНЕ МЕТОДИТЕ НА ОБОГАТЯВАНЕ ЗА ИЗВЛИЧАНЕ НА ЖЕЛЯЗО ОТ НЕКОНДИЦИОННИ ПРОДУКТИ И ОТПАДЪЦИ ОТ ПРЕРАБОТВАНЕТО НА ЖЕЛЕЗНИ РУДИ

Величка Христова

Филиал - Кърджали на Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски” – София, 6600 Кърджали, hristova_velichka@abv.bg

РЕЗЮМЕ. През последните години се налага преработване на железни руди с намалено метално съдържание и е необходимо разработване на нови технологии за получаване на качествени концентрати от бедни железни руди. Чрез прилагане на нови технологични схеми може да се преработват и техногенни отпадъци от предишни и настоящи производства. Независимо каква е суровината, тя се подлага на преработване, за да се получат железни концентрати с определени качествени и количествени показатели, както и да се постигне по-ефективно използване на суровините.

Настоящата работа е посветена на изследване на некондиционен желязосъдържащ продукт, получен при преработването на железни руди. Този продукт е получен при обогатяване по технология, включваща магнитна сепарация в сепаратори с високоинтензивно магнитно поле. Съдържанието на желязо в него е около 42%. Изследва се приложението на различни методи за обогатяване, за да се повишат технико-икономическите показатели на некондиционния продукт. Целта е получаване на подходящ търговски продукт с пазарна реализация. Чрез прилагане на нова технологична схема е установена възможността за дообогатяване на некондиционния продукт. Най-ефективен метод на обогатяване се оказва флотационният. Постига се получаване на железен концентрат с добри технологични показатели. Изследва се и шламът, получен като отпадъчен продукт при протичането на флотацията. Той е с високо съдържание на желязо и се цели да се намерят методи за извличане на железните шламови частици. Проведени са експерименти за пелетизация на получения флотационен железен концентрат. Доказана е възможността за получаване на пелети с добри характеристики за доменно производство.

Ключови думи: железни руди, некондиционни продукти, отпадъци, обогатяване, флотация, пелетизация

USING BENEFICIATION METHODS FOR EXTRACTION OF IRON FROM LOW-GRADE MATERIAL AND WASTE FROM PROCESSING OF IRON ORES

Velichka Hristova

Kardzhali Branch of the University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski" - Sofia, 6600 Kardzhali, hristova_velichka@abv.bg

ABSTRACT. Recently, iron ores with decreased metal content have to be processed and this requires development of new technologies for obtaining quality concentrates from poor iron ores. Technogenic waste from past and present beneficiation can be processed through the application of new technological schemes. Irrespective of the raw material, it undergoes processing to produce good quality iron concentrates, as well as to achieve more efficient use of raw materials.

This work is devoted to studying a low-grade iron product resulting from iron ore processing. The product is obtained by beneficiation with the aid of high intensity magnetic field separation. The iron content in the obtained material is about 42%. Different beneficiation methods have been studied, aimed at increasing the technical and economic parameters of the standard product. The aim is to obtain appropriate marketing product. The possibility has been established for further beneficiation of the studied low-grade product by applying a new flowsheet. Flotation turns the most effective beneficiation method. Iron concentrate with good technological parameters has been obtained. Fines, produced as a waste product in the course of flotation have been studied. The fines are with high iron content and the intend is to find methods for the iron extraction from particles. Experiments were conducted for the pelletization of the resulting iron flotation concentrate. Pellets obtained show good characteristics for iron blast production.

Key words: iron ores, low-grade material, waste, beneficiation, flotation, pelletization

Въведение

Минералните ресурси са ограничени и невъзстановими полезни изкопаеми, който изискват комплексно и екологосъобразно усвояване. От съществено значение е това за рудите, тъй като тенденцията, характерна за целия свят, е към намаляване на металното им съдържание. В това отношение не прави изключение и желязната руда. Напредва отработването на големите и богати находища в света, а откриването на нови източници на минерални суровини става все по-сложно и скъпо струващо. В експлоатация се въвеждат находища на бедни железни руди, които изискват ефективно преработване. Това

налага необходимостта от разработване на нови технологии за получаването на качествени концентрати от бедни железни руди. За създаване на ефективни технологии е необходимо задълбочено изучаване на веществения състав на рудите и технологичните им свойства.

Нарастващото търсене на железни руди за черната металургия насърчава преработването на трудно обогатими и бедни на метално съдържание железни руди, които изискват сложни комплексни технологии на обогатяване и използване на съвременна техника. В практиката трайно навлиза стремежът към комплексното оползотворяване на добитите руди. През последните

години се наблюдава и нарастване на интереса към отпадъка, получен при преработването на железни руди, включително и към натрупан отпадък в отпадъкохранилища. Възможностите за преработването на тези отпадъци ги превръщат в ценна суровина.

В България са преустановени добивът и преработването на железни руди. Към момента липсват стратегии за възобновяване добива на железни руди в страната и развитие на черната металургия.

Настоящата работа представя получените резултати от дообогатяването на некондиционен желязосъдържащ продукт, получен при преработването на железни руди. Продуктът е получен при обогатяване по технология включваща магнитна сепарация, след трошене и смилане, в сепаратори с високоинтензивно магнитно поле. Съдържанието на желязо в него е около 42%. Поради ниското съдържание на желязо, магнитната фракция се натрупва и няма потенциални купувачи. Необходимо е търсенето на ефективни методи за дообогатяване на този материал, за да се получи търговски продукт с пазарна реализация (със съдържание на желязо около 52-53%). Немагнитната фракция, съдържаща барит, е подложена на баритна флотация и е добиван баритен концентрат, който намира пазарна реализация (Дамянов, 1992). Изследвани са влиянието на смилането върху разпределението на желязо по класи, флотационното обогатяване на некондиционния желязосъдържащ продукт след смилане и пелетизацията на получения железен концентрат. Целта е получаване на пелети от железния флотационен концентрат за доменното производство, с подходящи якостни качества. Намирането на нова технологична схема и получаването на краен търговски продукт за реализация на международния пазар за метали е от значение в икономически, социален и екологичен аспект.

Обща технологична схема за преработване

Желязосъдържащите суровини, които се използват за доменното производство, трябва да отговарят на определени изисквания както по своя химичен и минерален състав, така и по физикохимичните и физичните си свойства (Вълчев и др., 1975). В тази връзка, независимо каква е суровината - желязна руда, добита от рудници, некондиционен продукт от обогатителен процес или отпадък от минало или настояще промишлено производство, тя се подлага на обогатяване за придобиване на определени качествени и количествени показатели. С обогатяването се цели да се понижи до минимум съдържанието на скални и вредни примеси в железните руди, продукти или отпадъци от обогатяване, за да се повиши съдържанието на метал (желязо) в тях. Всички методи на обогатяване са основани на разликите в свойствата на рудния минерал и скалния примес. Именно разликата, която съществува в даден случай определя и метода, който трябва да се приложи. Към настоящия момент над 85% от добитите железни руди се подлагат на обогатяване. Делът на обогатяването се е увеличил значително. развитието на процеса на обогатяване се характеризира с интензификацията на основни и подготвителни процеси поради влошаващото се качество

на добитата желязна руда и все по-нарастващите изисквания към качеството на железния концентрат.

Технологичната схема за преработването на желязосъдържащи суровини включва следните основни етапи: трошене и смилане, пресяване и класификация, обогатяване, усредняване и уедряване чрез агломерация, пелетизация или брикетирание (Клисуранов и Денева, 1986; Аврамов и др., 1994; Дракалийски и Цанев, 1998). В практиката се прилагат различни комбинации от изброените методи за преработване. Колкото желязосъдържащите суровини са по-бедни, толкова те преминават през по-голям брой методи за преработване.

С прилагането на процесите трошене и смилане, пресяване и класификация при преработването на желязосъдържащите суровини се постига оптималната едрина и разкриване на желязо-носещите фази от срастъците, важна предпоставка при последващото обогатяване.

Известно е, че за обогатяването на железни руди с ниско полезно съдържание се използват различни методи: магнитна сепарация, флотация, гравитационен метод, магнетизиращо пържене.

Флотационният метод е ефективен при обогатяването на определен вид слабо магнитна руда.

Гравитационния метод е широко разпространен, но той е подходящ само за определен вид железни руди, като за неговото прилагане и осъществяване е необходимо значително количество вода. Този метод не е възможно да бъде използван в райони с недостиг на вода.

Магнетизиращото пържене е скъп процес, затова най-често се използва магнитната сепарация за обогатяване на бедни железни руди. Магнитният метод е ефективен и икономически целесъобразен при обогатяването на определени типове фино впръсната желязна руда.

Целта на усредняването е да се намали колебанието в химичния състав и физичните свойства на материала, т.е. да се стабилизира качеството. Усредняването трябва да се осъществява във всички етапи на преработка на материала.

Получените железни концентрати се подлагат на уедряване. Прилагат се три метода на уедряване – брикетирание, агломерация и пелетизация. От тях първият метод вече се използва много рядко. Другите два метода намират по-голямо разпространение.

Необходимо е да бъдат изследвани различни комбинации от методи, за да бъде ефективно обогатяването на железни суровини с ниско метално съдържание.

Прилагане на нова технологична схема и получени резултати от преработването на изследвания материал

Изследвано е влиянието на смилането върху разпределението на желязо по класи и е определено оптималното време на смилане. Досмилането на материала води до по-пълно разкриване на железните

минерални частици от срастъците. Постига се повишено съдържание на желязо във фината класа.

Доказано е, че магнитната сепарация се явява неефективен метод за преработването на некондиционния материал, получен при преработването на кремиковските желязосъдържащи руди.

Проведени са редица флотационни експерименти с различни реагенти и при различни условия. Установена е възможността за дообогатяване на некондиционния материал чрез флотационен метод и получаване на добри технологични показатели. На фигура 1 е представена принципната технологична схема. Постига се получаване на железен концентрат с приемлив добив и извличане, съдържание на желязо 53,91%.

Крайната цел на цялата технологична схема е получаване на пелети от железния флотационен концентрат, които да са подходяща суровина за доменно производство. Постигането на тази цел ще направи продаваем дообогатения некондиционен материал.



Фиг. 1. Схема на флотация на некондиционния железен материал

Полученият шлам, който се явява отпадък от флотационното обогатяване, е със значително съдържание на желязо - 37%. Това се получава заради

досмилането, което води до вторично шламуване на железните минерали. Проведени бяха изследвания с прилагане на флокулацията като метод за обогатяване за постигане на максимално извличане на желязото от шлама. Постигнатите приемливи резултати от проведените изследвания дават основание същите да бъдат задълбочени за изясняване на въпроси, свързани с необходимите количества реагенти, приложение на двукомпонентна система – флокулант-коагулант и избор на метод за селекция и обогатяване на шлама. Отделянето на шламовите желязосъдържащи частици ще доведе до по-ефективно използване на материала.

Уедряване на получения железен концентрат чрез пелетизация

Уедряването на желязосъдържащите суровини е необходимо за осъществяване на металургичната им преработка. Основно предимство на уедряването е възможността да се осъществи предварително офлюсоване на суровините. Характерна особеност на уедряването чрез пелетизация е, че при този процес се осъществява получаването на окупнен продукт с нови металургични свойства, които не са характерни за природните суровини (Дракалийски и Цанев, 1998). За осъществяване на пелетизацията, към ситния железен концентрат се добавя вода и чрез механично движение на концентрата от него се образуват сурови сферични тела наречени пелети, които след това се уякчават чрез високотемпературна обработка.

Проведени са опити за пелетизацията на получения флотационен железен концентрат, отговарящ на необходимите качествени и количествени показатели. При провеждане на опитите са прибавени по 1% бентонит, за увеличаване якостта на пелетите, 20% вода. Диаметърът на направените сурови пелети беше между 9 – 15 mm. Пелетите се изсушиха в сушилня при 200° C. Сушенето увеличава якостта им и по този начин се предпазват от разрушаване при високотемпературното нагряване. Уякчаването на пелетите се извърши в пещ при температура 1000° C. Времето за редукция при тази температура – 1 час. Като редуктор са използвани 20%, спрямо масата на пробата, кафяви въглища с едрина 5 – 0 mm.

Изследване свойствата на пелетите

Качеството на изпечените пелети се определя от гранулометричния им състав, якостните им показатели и химическия състав.

Необходимо е изпечените пелети да имат якост на натиск 1,5 - 2,5 kN (Вълчев и др., 1975).

Изследвана е якостта на разрушаване на 6 броя пелети в лабораторна преса. Определен е диаметърът на всеки пелет и е претеглена неговата маса. Натискът на разрушаване е определен в kg и kN. Данните от отделните проби са обработени статистически, като са изведени осреднени данни за диаметър, маса и натиск на разрушаване. Резултатите от лабораторните изследвания са представени в таблица 1.

Таблица 1.

Резултати от якостните изследвания на пелетите

| № пелет | Диаметър (mm) | Маса (g) | Максимален товар на разрушаване | |
|------------------|---------------|----------|---------------------------------|------|
| | | | kg | kN |
| 1 | 13 | 3,08 | 212,00 | 2,08 |
| 2 | 10 | 2,55 | 153,00 | 1,50 |
| 3 | 12 | 2,71 | 181,00 | 1,78 |
| 4 | 11 | 2,63 | 158,00 | 1,55 |
| 5 | 12 | 2,89 | 208,00 | 2,04 |
| 6 | 14 | 3,67 | 230,00 | 2,26 |
| Средни стойности | 12 | 2,92 | 190,33 | 1,87 |

Якостта на изследваните пелети достига до средна стойност от 190 kg/пелет. При ръчното произвеждане на пелети трудно се достига сферична форма, еднакви размери и маса, което се отразява на по-голямото отклонение в якостните параметри. Освен това процесът е бавен и трудоемък. Въпреки това, пелетите са с добри якостни характеристики. Това, че флотационният концентрат е фин е предимство за здравината на пелетите.

Извършени са химически анализи на изследваните пелети. Средното съдържание на Fe_{общо} е 65%. Пелетите, получени от некондиционния материал са с добри химически параметри. Съдържанието на олово в пелетите е 0,04-0,06%, което е от съществено значение.

Изводи

Проведените изследвания дават възможност да се оцени приложимостта на флотационните методи за обогатяване на некондиционен материал и отпадък, получен при преработването на железни руди.

Установено е, че магнитната сепарация е неперспективен метод. Обещаващ метод, даващ добри резултати е флотационният, осъществен по предложената схема.

От новополучения флотационен железен концентрат при проведените експерименти се получиха пелети с добри показатели за доменно производство.

Изследваният материал може да се преработи първо по флотационен път и след това чрез пелетизация да се получи краен търговски продукт, подходящи пелети за доменно производство.

Литература

- Клисуранов, Г. С., А. Денева. *Технология и техника за обогатяване на руди и нерудни полезни изкопаеми*. С., „Техника“, 1986.
- Аврамов, А., И. Иванчев, Ц. Цанев. *Металургия на желязото*. С., „Техника“, 1994. -23 с.
- Вълчев, И. И., К. А. Санкева, М. М. Табакова, И. Б. Черкезов. *Металургия на чугуна*. С., Техника, 1975. - 36 с., -112 с.
- Дамянов, Ж. Минераложка оценка на продуктите от полиградиентна магнитна сепарация на руди от находище „Кремиковци“. - *Минно дело и геология*, 5, 1992. -23-28.
- Дракалийски, Х. Д., Ц. П. Цанев. *Металургия на чугуна*. С., Съвместно издание на „Техника“ ЕООД и „Кремиковци“ АД, 1998. -17-18 с., -35 с., -55 с.

Благодарност

Работата е изготвена с финансовата подкрепа на средствата по Наредба № 9, договор ФК-014/2015.

Статията е рецензирана от проф. В. Панайотов и препоръчана за публикуване от кат. „Химия“.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЗОЛУНОСА ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Наталья Звягинцева¹, Константин Гуменюк²

¹ Кафедра обогащения полезных ископаемых, Донецкий национальный технический университет, г. Донецк, n_a_zvyagintseva@mail.ru

² Директор ООО «Ресурс Инжиниринг», г. Донецк

РЕЗЮМЕ. В статье исследованы возможности извлечения недожога из золы уноса Старобешевской ГРЭС методом флотации. Рассмотрено влияние различных факторов на качество пенного продукта. Рекомендованы оптимальные технологические режимы флотации летучей золы с целью получения продуктов, пригодных для дальнейшего использования. Получена математическая модель, характеризующая влияние основных параметров процесса.

Ключевые слова: зола уноса, флотация, недожог угля, математическое моделирование

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ НА ПРОЦЕСА НА ФЛОТАЦИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКА НА ЛЕТЛИВИЯ ПРАХ(ПЕПЕЛИНАТА) В ТИПОВИ ЕЛЕКТРОСТАНЦИЯ

Наталья Звягинцева¹, Константин Гуменюк²

¹ Кафедра „Обогатяване на полезните изкопаеми“, Донецки Национален Технически Университет“, гр. Донецк, Украина, n_a_zvyagintseva@mail.ru

² Директор ООД „Ресурс Инжиниринг“, гр. Донецк

РЕЗЮМЕ. В статията са изследвани възможностите за извличане на летливи прах в Старобешевската Обогабителна фабрика чрез метода флотация. Препоръчаваните оптимални режими на флотация на летливи прах, целят получаването на продукти, които могат да се използват и след това. Полученият математически модел характеризира основните параметри на процеса.

Ключови думи: летлив прах, флотация, пепелина, математическо моделиране

Введение

Электростанции, работающие на угле, производят миллионы тонн золы и шлака. При сжигании твердого топлива в топках электростанций за счет недожога образуются зольные уносы, потери топлива в которых составляют 3 – 5 % от количества сжигаемого угля. В связи с применением малокалорийного и высокозольного топлива объем зольных уносов ежегодно возрастает, что увеличивает расходы на их складирование в золошлаковых отвалах, поверхность которых является одним из источников негативного влияния на окружающую среду (пыление в атмосферу и загрязнение водоемов). Превращение отходов в источник вторичного сырья окажет положительное влияние на экономику электростанций. Отпадет необходимость в сооружении золо- и шлакоотвалов, это обеспечит экономию земельных угодий и создаст возможность использования недожога в качестве добавки к основному топливу. Шлаковые материалы после удаления горючей массы могут использоваться в качестве нерудного сырья в производстве строительных материалов. Пригодность золы и шлака для дальнейшего использования определяется содержанием в золошлаках вредных компонентов. К числу нежелательных составляющих в золе уноса относятся соединения серы,

несгоревшие частицы твердого топлива, свободная окись кальция, магния и др. Золой от сжигания каменных углей различных месторождений отличаются друг от друга содержанием стекловидной массы, аморфизованного глинистого вещества, формой и строением зерен. Содержание несгоревших или не полностью сгоревших частиц топлива в золе зависит от вида топлива, тонкости его помола, устройства топок и режима сжигания топлива и колеблется в пределах от 0,5 до 20% и более.

Актуальность этого вопроса предопределяет необходимость комплексного исследования состава летучей золы и свойств золошлаковых смесей, отличающихся своим непостоянством.

Исследование обогатимости летучей золы Старобешевской ТЭС методом флотации

Старобешевская ТЭС сжигает антрацит марок АШ и АРШ со средней зольностью 30 %. Проба летучей золы после сжигания топлива была исследована в лабораторных условиях, изучен гранулометрический и фракционный состав золы (табл. 1).

Таблица 1. Гранулометрический и фракционный состав летучей золы

| Крупность классов, мм | Выход, % | Зольность, % | Плотность фракций, кг/м ³ | Выход, % | Зольность, % |
|-----------------------|----------|--------------|--------------------------------------|----------|--------------|
| + 0,2 | 10,5 | 82,6 | 1800 | 15,9 | 48,9 |
| 0,1 – 0,2 | 29,5 | 75,0 | 1800-2000 | 18,9 | 56,6 |
| 0 – 0,1 | 60,0 | 80,3 | 2000 | 65,2 | 93,1 |
| Итого | 100,00 | 79,0 | Итого | 100,0 | 79,2 |

Из данных табл. 1 видно, что во всех классах крупности есть недожог. Углеродсодержащие компоненты сосредоточены во фракциях плотностью менее 2000 кг/м³. Фракция плотностью более 2000 кг/м³ представлена в основном минеральной частью, содержащей незначительное количество оокосованного угля. Зерна угля в большинстве неправильной формы, пористые, очень легкие, с

характерным антрацитовым блеском (рис. 1,а). Зола уноса в значительной степени содержит стекловидную фазу (рис. 1,б), основную часть которой составляют очень легкие сферические частицы диаметром от 5 до 130 мкм, в среднем около 100 мкм (рис. 1,в). Микросферы часто полые и образуют пену на поверхности отвалов золы и отстойников.

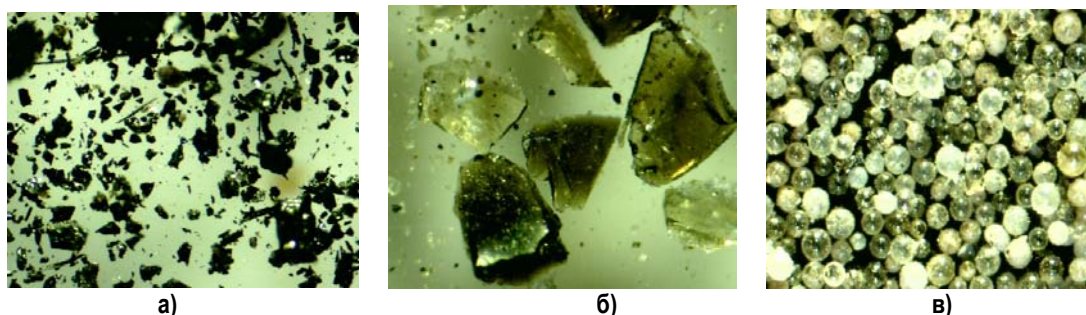


Рис. 1. Состав золы уноса: а) оокосованные угольные частицы; б) стекловидные частицы; в) алюмосиликатные микросферы

Несмотря на термическое воздействие в топке котла, угольная фракция золоуноса сохранила гидрофобность по сравнению с минеральной частью угля, поэтому разделение ее возможно при помощи флотации. Исследована возможность использования для тонкодисперсной золы уноса флотационного метода обогащения с целью разработки технологии доизвлечения углеродсодержащих фракций, а также получения продукта с малым их содержанием, пригодного для производства различных строительных материалов.

При исследовании процесса флотации определялись наиболее влияющие на процесс факторы: расход реагентов, время флотации, интенсивность перемешивания. В лабораторных условиях использовалось наиболее распространенное в углеобогащении сочетание реагентов: в качестве собирателя - керосин, в качестве пенообразователя – Т-66. Результаты флотации приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты флотации золы уноса

| Расход керосина, г/т | Расход Т-66, г/т | Пенный продукт | | Камерный продукт | | Питание флотации | |
|----------------------|------------------|----------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
| | | Выход, % | Зольность, % | Выход, % | Зольность, % | Выход, % | Зольность, % |
| 1750 | 100 | 10,7 | 32,8 | 89,3 | 83,4 | 100,0 | 78,0 |
| 2000 | 100 | 11,6 | 32,9 | 88,4 | 84,0 | 100,0 | 78,1 |
| 3000 | 100 | 13,1 | 33,6 | 86,9 | 85,7 | 100,0 | 78,9 |
| 1000 | 200 | 13,6 | 25,6 | 86,4 | 86,6 | 100,0 | 78,3 |
| 1500 | 200 | 14,9 | 25,8 | 85,1 | 86,9 | 100,0 | 77,8 |
| 1750 | 200 | 18,9 | 38,2 | 81,1 | 87,5 | 100,0 | 78,2 |
| 2000 | 200 | 19,8 | 38,3 | 80,2 | 87,9 | 100,0 | 78,1 |
| 3000 | 200 | 21,7 | 38,6 | 78,3 | 88,8 | 100,0 | 77,9 |
| 1750 | 300 | 21,3 | 40,0 | 78,7 | 88,3 | 100,0 | 78,0 |
| 2000 | 300 | 21,6 | 40,2 | 78,4 | 88,7 | 100,0 | 78,2 |
| 3000 | 300 | 23,8 | 40,8 | 76,2 | 89,8 | 100,0 | 78,1 |

Полученные данные показали, что для более полного извлечения частиц недожога из золоуноса расход реагента-собирателя должен составлять 1750 – 3000 г/т, расход реагента-пенообразователя 200 – 300 г/т. При таких расходах зольность камерного продукта достигает 87,5 –

89,0 %, зольность пенного продукта колеблется в пределах 38,2 – 40,8 %. Пенный продукт при такой зольности может вторично использоваться в качестве добавки к основному топливу в топках котлов.

Для изучения влияния времени флотации и интенсивности перемешивания пульпы на эффективность разделения были проведены опыты по дробной флотации летучей золы. Съем пенных продуктов производился через каждые 5 с, общее время флотации составляло 60 с. Скорость вращения импеллера изменялась в пределах 11

÷ 15 с⁻¹. Как показали результаты опытов, в первые 10-15 с процесса в пенный продукт попадают микросферы, значительно увеличивающие его зольность (рис. 2). Поэтому необходимо ускорить время всплывания микросфер и удаления их из флотомшины.

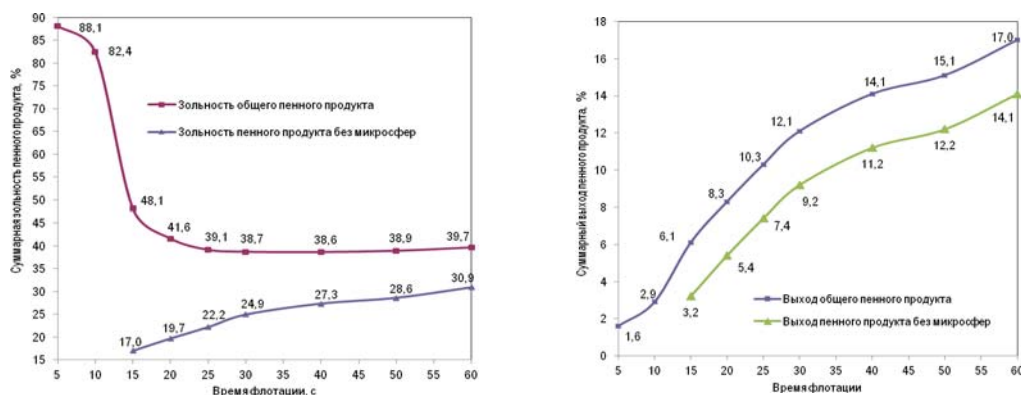


Рис. 2. Суммарные характеристики пенного продукта дробной флотации

Математическое моделирование процесса флотации

При исследовании процесса флотации золоуноса было использовано математическое моделирование эксперимента [1-3].

Для получения регрессионной модели исследуемого процесса применялся центрально-композиционный рота-

бельный план второго порядка для четырех факторов, выбранных на основе предыдущих исследований. Факторы и принятые границы их варьирования приведены в таблице 3. Целевая функция – зольность A^d пенного продукта. План-матрица эксперимента приведена в таблице 4. Для обработки экспериментальных данных применялась стандартная компьютерная программа Statgraphics [4].

Таблица 3. Факторы, влияющие на зольность пенного продукта флотации, и границы их варьирования

| Фактор | Код фактора | Единица измерения | Уровни факторов | | |
|---------------------------------------|-------------|-------------------|-----------------|------|------|
| | | | -1 | 0 | 1 |
| Скорость вращения импеллера, ω | X_1 | с ⁻¹ | 11 | 13 | 15 |
| Расход собирателя (керосин), q_c | X_2 | г/т | 1750 | 2000 | 3000 |
| Расход пенообразователя (Т-66), q_p | X_3 | г/т | 100 | 200 | 300 |
| Время флотации, t_f | X_4 | с | 15 | 30 | 60 |

Полученный полином имеет вид:

$$A^d = 40,45 - 1,41597 \cdot X_1 - 1,39167 \cdot X_2 - 1,76146 \cdot X_3 - 5,3 \cdot X_4 + 1,12986 \cdot X_1^2 - 1,675 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1,31563 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,65 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,266319 \cdot X_2^2 + 1,325 \cdot X_2 \cdot X_3 + 2,075 \cdot X_2 \cdot X_4 + 1,16736 \cdot X_3^2 - 0,225 \cdot X_3 \cdot X_4 + 3,77882 \cdot X_4^2 \quad (1)$$

где A^d – зольность пенного продукта, %; X_1, X_2, X_3, X_4 – коды факторов, приведенных в таблице 3.

Коэффициенты модели приведены в нормированном виде. Высокое значение коэффициента детерминации ($R^2 = 98,5\%$) и малое значение стандартной ошибки оценки ($SE = 0,2533$) свидетельствуют об адекватности полученной модели исследуемому процессу.

Таблица 4. Матрица планирования и результаты исследований флотации золуноса

| № | Значения факторов в безразмерном масштабе | | | | Значения факторов в натуральном масштабе | | | | Зольность A^d , % |
|----|---|-------|-------|-------|--|-------------|-------------|----------------|---------------------|
| | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | ω , с ⁻¹ | q_c , г/т | q_n , г/т | t_{ϕ} , с | |
| 1 | 0 | -1 | -1 | 0 | 13 | 1750 | 100 | 30 | 47,1 |
| 2 | 0 | 1 | -1 | 0 | 13 | 3000 | 100 | 30 | 41,1 |
| 3 | 0 | 0 | -1 | -1 | 13 | 2000 | 100 | 15 | 52,1 |
| 4 | 0 | -1 | 0 | -1 | 13 | 1750 | 200 | 15 | 53,5 |
| 5 | -1 | 0 | 0 | 1 | 11 | 2000 | 200 | 60 | 40,3 |
| 6 | -1 | 0 | 0 | -1 | 11 | 2000 | 200 | 15 | 52,0 |
| 7 | 0 | 1 | 0 | -1 | 13 | 3000 | 200 | 15 | 47,0 |
| 8 | 1 | 1 | 0 | 0 | 15 | 3000 | 200 | 30 | 37,6 |
| 9 | 1 | -1 | 0 | 0 | 15 | 1750 | 200 | 30 | 43,6 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 13 | 2000 | 200 | 30 | 40,5 |
| 11 | -1 | 0 | -1 | 0 | 11 | 2000 | 100 | 30 | 47,6 |
| 12 | 1 | 0 | -1 | 0 | 15 | 2000 | 100 | 30 | 41,6 |
| 13 | 0 | 0 | -1 | 1 | 13 | 2000 | 100 | 60 | 42,3 |
| 14 | 1 | 0 | -1 | 0 | 15 | 2000 | 100 | 30 | 40,6 |
| 15 | 1 | 0 | 0 | -1 | 15 | 2000 | 200 | 15 | 49,0 |
| 16 | 0 | 0 | 1 | -1 | 13 | 2000 | 300 | 15 | 48,7 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 13 | 2000 | 200 | 30 | 40,3 |
| 18 | 0 | 0 | 1 | 1 | 13 | 2000 | 300 | 60 | 38,0 |
| 19 | -1 | -1 | 0 | 0 | 11 | 1750 | 200 | 30 | 42,5 |
| 20 | 0 | 1 | 1 | 0 | 13 | 3000 | 300 | 30 | 39,2 |
| 21 | -1 | 1 | 0 | 0 | 11 | 3000 | 200 | 30 | 43,2 |
| 22 | -1 | 0 | 1 | 0 | 11 | 2000 | 300 | 30 | 42,8 |
| 23 | 0 | -1 | 1 | 0 | 13 | 1750 | 300 | 30 | 39,9 |
| 24 | 0 | 0 | 0 | 0 | 13 | 2000 | 200 | 30 | 40,6 |
| 25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 13 | 2000 | 200 | 30 | 40,4 |
| 26 | 0 | -1 | 0 | 1 | 13 | 1750 | 200 | 60 | 38,2 |
| 27 | 1 | 0 | 0 | 1 | 15 | 2000 | 200 | 60 | 39,9 |
| 28 | 0 | 1 | 0 | 1 | 13 | 3000 | 200 | 60 | 40,0 |

На рис. 3 показан стандартизованный парето-график, согласно которого можно выбрать коэффициенты D, DD, C, B, A, BD, AB, CC, AA, BC и AC, которые являются статистически значимыми.

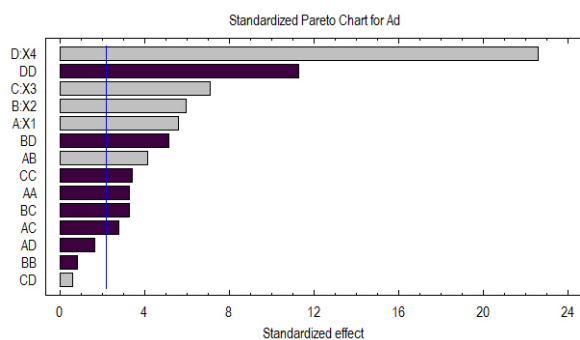


Рис. 3. Значимость коэффициентов модели (парето-график)

На парето-графике показан характер влияния факторов и эффектов их взаимодействия на зольность A^d . При этом выделены факторы и эффекты – составляющие регрессии, увеличивающие зольность пенного продукта (гистограммы со знаком «-») и снижающие её (гистограммы со знаком «+»). Вертикаль отвечает 95 % +значимости. На рис. 4 показаны трехмерные сечения гиперповерхности целевой функции A^d .

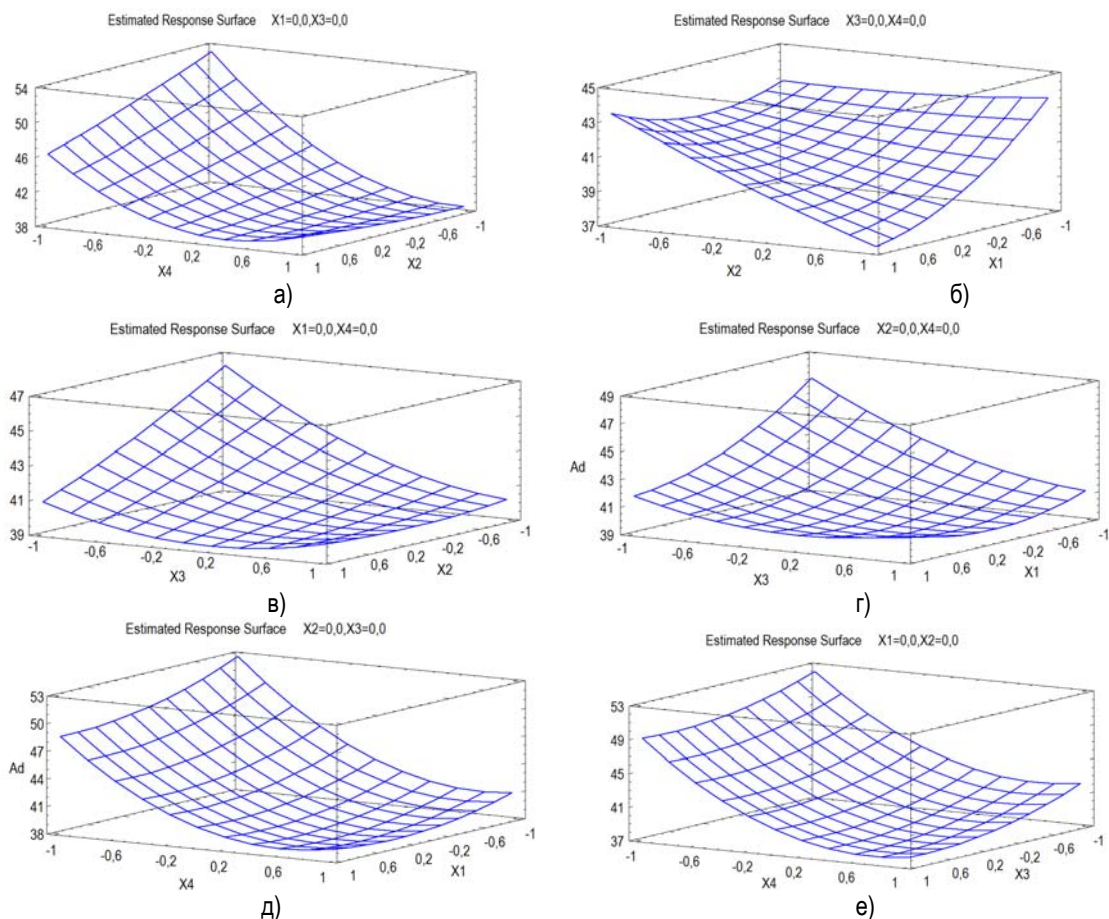


Рис. 4. Трехмерные сечения гиперповерхности целевой функции: а) $A^d(q_c, t_f)$; б) $A^d(\omega, q_c)$; в) $A^d(q_c, q_n)$; г) $A^d(\omega, q_n)$; д) $A^d(\omega, t_f)$; е) $A^d(q_n, t_f)$

Наиболее на зольность пенного продукта влияет время флотации, что связано с извлечением в пенный слой вместе с углесодержащими частицами алюмосиликатных микросфер. Поэтому необходимо сократить время всплывания микросфер и удаления их из флотомашины. Одним из путей решения этой проблемы является увеличение интенсивности перемешивания пульпы. Дальнейшие исследования направлены на определение оптимальной скорости вращения импеллера, при которой могут быть достигнуты требуемые показатели продуктов разделения.

Полученная модель может быть использована для углубленного исследования влияния на процесс флотации золуноса выбранных вариативных факторов, а также для прогнозирования значений зольности продуктов флотации.

Ссылки

1. В. С. Зарубин Математическое моделирование в технике.— Изд. 3-е.— Москва: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2010 .— 496 с.
2. Козлов В. Н. Системный анализ, оптимизация и принятие решений.— Москва: Проспект, 2010. — 173 с.
3. Плохотников К. Э. Математическое моделирование и вычислительный эксперимент. Методология и практика.— Изд. 2-е.— Москва: УРСС, 2011. — 280 с.
4. STATGRAPHICS Centurion 16.1 / <http://statgraphics-centurion.software.informer.com>.

Статья е препоръчана за публикуване от Редационен съвет.

КОМПОЗИТНИ МАТЕРИАЛИ НА ОСНОВАТА НА ГИПС И ПЕПЕЛИНА

Теодора Тинкова, Ирена Григорова, Георги Парасков, Иван Нишков

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, tinkova@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Изследвано е влиянието на генерираната от изгарянето на въглища пепелина, върху свойствата на строителни материали на основата на гипс. Производството на гипсови композити съдържащи производствени отпадъци би отговорило на нуждите на съвременните технологии за създаването на зелени строителни материали, следвайки политиката на устойчиво развитие. Основната цел на това проучване е да се изследва промяната в поведението на гипсовата суспензия и изготвените гипсови образци чрез добавяне на различно процентно съдържание пепелина в рецептата (5 %, 15 %, 25 %, 35 %, 45 %). Обхвата на изследването включва провеждане на лабораторни изпитвания отговарящи на стандартите, като разливност на гипсовата суспензия, време на свързване и съотношение вода-гипс. Бяха изследвани якостните показатели на пригответените гипсови тела, тяхната водо- и пожароустойчивост. Получените резултати показват повишаване на течливостта на гипсовата смес и удължаване времето на свързване в резултат на намаляването на количеството свързващо вещество.

Ключови думи: пепелина, гипс, устойчиво развитие

COMPOSITE MATERIALS BASED ON GYPSUM AND FLY ASH

Teodora Tinkova, Irena Grigорова, Georgi Paraskov, Ivan Nishkov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, tinkova@mgu.bg

ABSTRACT. It was investigated the influence of the generated fly ash from coal combustion on gypsum based building materials properties. Gypsum composite manufacturing with high content of industrial waste would meet the needs of advanced technology in production of green building materials, following the policy of sustainable development. The main objective of this study was to investigate the changes in the behavior of the suspension and prepared gypsum specimens by adding different percentages of fly ash in the recipe (5 %, 15 %, 25 %, 35 %, 45 %). The scope of the study includes conducting of laboratory tests on gypsum slurry based on the standards as flowability, setting time and water-binder ratio. It was examined strength properties of prepared gypsum bodies, their water and fire resistance. The results obtained show an increasing of gypsum slurry flowability and increasing of setting time as a result of binder amount reduction.

Key words: fly ash, gypsum, sustainable development

Въведение

Производството на зелени строителни материали изисква да бъдат следвани моделите на устойчиво развитие, чрез подобряване на цикъла на живот на крайните продукти. Стремехът към постигане на безотпадни производствени технологии и необходимостта от рециклиране, чрез едновременно запазване или подобряване на качествата на материалите е предпоставка за прилагане на алтернативни методи за утилизация на техногенни суровини. Това не само ще редуцира количеството депонирани отпадъци, но е отличен начин за контрол на замърсяването на околната среда.

През последните години все повече и по-активно се работи за устойчивото развитие на строителната индустрия. От една страна биват проучени възможностите за оптимизация на свойствата на композитите, а от друга науката и инженерството все още търсят ефективни начини за справяне с големите обеми генерирани отпадъци от различните индустриални производства. Въпреки това, някои идеи се осъществяват само на лабораторно ниво,

тъй като тяхната реализация в промишлени условия не винаги притежава потенциал.

Поради специфичните свойства, обусловени от фазовите преходи и образуването на нови форми, гипсът е сред най-широко прилаганите минерални суровини за производство на строителни продукти. Строителният $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ намира приложение самостоятелно за изготвяне на гипсови мазилки; шпакловки; блокове; лепила; замазки; гипсови строителни плоскости; гипсови влакнести плоскости; разливни подове или като пълнител, компонент в рецептите на строителни разтвори и бетони; като добавка в цименто-производството, изпълнявайки функцията на свързващ компонент между инертните материали в смесите.

Съвременните авангардни подходи в производството на строителни материали на основата на гипсови свързващи вещества са базирани на възможностите за приложение на техногенни отпадъци чрез инкорпориране в матрицата на композитите.

Като резултат от процеса на изгаряне на въглища в електроцентралите се генерират големи количества

промишлени отпадъци като сгурии и пепели, чието депониране представлява сериозна заплаха за околната среда, поради спецификата на геохимичния им състав.

В световен план страните, в които се генерират най-големи количества пепелина са Китай, Русия и САЩ, а на територията на Европейския съюз се генерират близо 95млн. тона годишно (Feuerborn, 2005).

Поради различията в държавното законодателство, климатичните условия и качествените показатели на тази група отпадъци, степента на оползотворяването им в отделните страни е различна.

В рамките на Европейския съюз за повторна употреба се използват 35 ÷ 50 % от общия обем пепелина. Пепелината се класифицира като: алумо-силициева; силициево-алуминиева; сулфатно-калциева и калциева (варовита) пепел.

Проведени са множество изследвания за ограничаване на депонирането ѝ, поради възможностите за излужване и миграция на опасни за околната среда химични елементи, и високата степен на разпрашаване от депата.

Методите за утилизация на пепелина включват въвеждането ѝ като компонент в рецептите за производство на цимент; конструктивен и подложен бетон; в строителството на пътища; за изграждането на подземни изработки, чрез запълване на кухни, минни шахти; за възстановителни дейности в открити рудници, чрез смесване с отквивката, изграждането на временни руднични пътища и депониране на сгуроотвали (Драганов и Павлов, 2003).

Приложение на пепелината в строителната индустрия

Съществуват изследвания за потенциала на приложение на пепелите получени от изгарянето на въглища в производството на гипсови свързващи вещества. Проектирана е рецепта за свързващо вещество на основата на десулфогипс, пепелина и гранулирана доменна шлака (Shiyun Zhong et. al., 2012). В състава на рецептата участват 12 % бентонит и суперпластификатори. Полученият продукт притежава висока якост, поради протичане на вторична реакция с образуване на еtringит. Това явление е докладвано от редица изследователи (Singh and Garg, 1995; Yan et. al., 1999; Fraire-Luna et. al., 2006; Demir et. al, 2008; Telesca et. al., 2013). Наблюдавано е повишаване на течливостта на сместа, поради различието във формата на зърната. Telesca и др., през 2013 година изследват композит съставен от 40% природен гипс, 35% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 25% пепелина. Пригответената суспензия се обработва при хидротермични условия за различни времеви интервали.

Докладвано е добро пуцоланово поведение на добавената пепелина. В резултат на комбинацията от компоненти в новата композитна структура са наблюдавани някои нови формации като еtringит и калциев силикат хидрат (резултат от реакцията между пепелината

и калциевия сулфат). Новообразуваните фази осигуряват стабилност във времето и добри якостни свойства, което прави тази композит приложим за строителни цели.

През 1999 година Yan и др., работят над композит на основата на флуорогипс, пепелина, портландцимент и калиево-алуминиев дисулфат кристалохидрат с компенсиране на свиването.

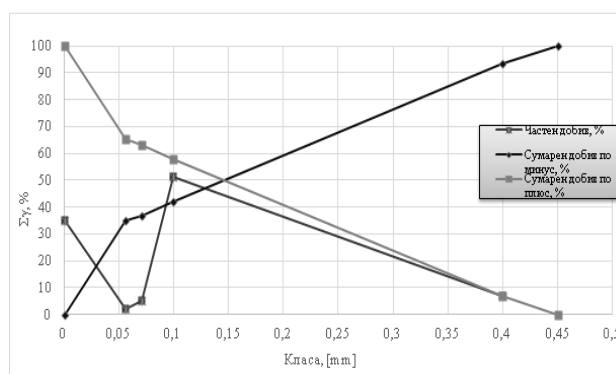
Физико-механичните свойства и водоустойчивостта на изследваният композит са изпитвани след различни периоди от време. Новото свързващо вещество притежава високи якостни показатели. Наблюдавано е, че якостта на изготвените образци постепенно нараства в процеса на хидратация. След 28 дни във вода, образците са показали по-добра якост на натиск, в сравнение с тези оставени във въздушна среда. Докладвано е, че обемът на телата постепенно се свива до постоянна стойност след 28 дни на хидратиране, което може да се обясни с пуцолановата реакция на пепелината. Добавеният калиево-алуминиев дисулфат кристалохидрат ускорява прехода на флуороанхидрит към флуородирихидрат.

Разбира се, съществуват и изследвания за алтернативно приложение на пепелината, не само в състава на гипсовите свързващи вещества, но и в строителството на пътища в откритите рудници (Баликов и Смилянов, 2005) и производството на тухли (Сарбу и др., 2003).

Експериментална част

За целите на експерименталната работа е използвана проба от депото за пепелина на ТЕЦ „Марица Изток 3“. В електроцентралата се изгарят лигнитни въглища. Физичните характеристики на пепелината са представени на Таблица 1, а на Фигура 1 е илюстрирана детайлна зърнометричната характеристика на материала.

Задачата на експериментите е да се проследят измененията в комплекса от свойства на оптимизирани състави гипсови смеси и тела чрез въвеждане на пепелина в количество 5 %, 15 %, 25 %, 35 % и 45 % от обема на матрицата. Пробните тела и смеси бяха приготвени с постоянно водо-гипсово отношение - 0,70.



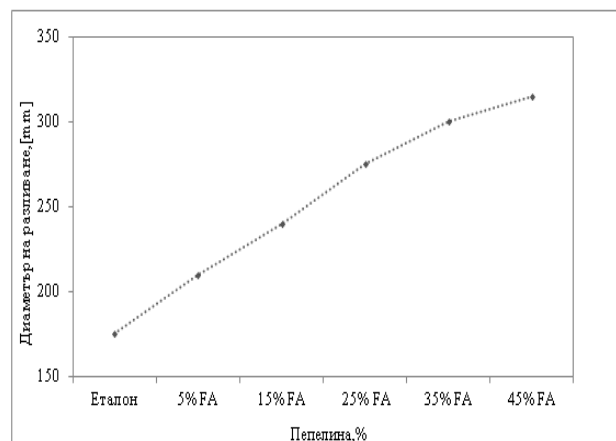
Фиг. 1. Зърнометрична характеристика на използваната за изпитването пепелина

Таблица 1. Физични характеристики на използваните материали

| Анализ | Тип | Единица | β- полухидрат | Пепелина |
|--------------------------------|--|--------------------|------------------|----------|
| Плътност | δ_x | g/cm ³ | 0.719 | 0.972 |
| | δ_y | g/cm ³ | 1.128 | 1.338 |
| Специфична повърхност по Блейн | | cm ² /g | 4789 | 1099 |
| | pH | | 6,05 | 6,56 |
| Химически свързана вода | | % | 6,84 | |
| | | | | |
| Фазов състав | CaSO ₄ | % | 0,39 | |
| | CaSO ₄ ·0.5H ₂ O | % | 88,57 | |
| | CaSO ₄ (s) | % | 0,51 | |

За определяне на параметрите на гипсовата смес бяха измерени времена на свързване и диаметър на разливане. Резултатите от изпитванията са представени на Фигура 2 и Таблица 2.

От получените данни може да се види, че с увеличаване на процента пепелина (FA) в състава на гипсовата смес, диаметърът на разливане на суспензията значително нараства. Сравнена с еталонната проба (175 mm), сместа, приготвена със съдържание на пепелина 5 % от състава се характеризира с повишаване на разливността с 20 %. Когато към гипсовото тесто се добавят 25 % пепелина, диаметърът на гипсовата пита нараства с над 57 % до 275 mm, спрямо референтната проба. Добавянето на 35 % и 45 % пепелина в композитната смес води до намаляване на вискозността с 71 ÷ 80 % спрямо еталонната стойност.



Фиг. 2. Зависимост между диаметъра на разливане и количеството пепелина в състава на сместа, 5 – 45 %

Наред с промяната в течливостта на гипсовата суспензия, беше отчетено и значително изменение във времето на свързване на композитното тесто (начало / край). Добавянето на 5 % инертен материал не оказва съществена промяна върху поведението на свързване, но при 15 % съдържание на пепелина, началото на свързване се удължава с 25 s, а краят – с 45 s. Когато съдържанието на пепелина нарасне с още 10 % се забелязва увеличение на първото време с 40 s, а краят на свързване се удължава с 80 s. И при този показател, най-съществено е изменението след добавяне на 35 % и 45 % пепелина. Удължаването на времената на свързване е съответно: за начало с 55 ÷ 65 s и край със 100 ÷ 145 s.

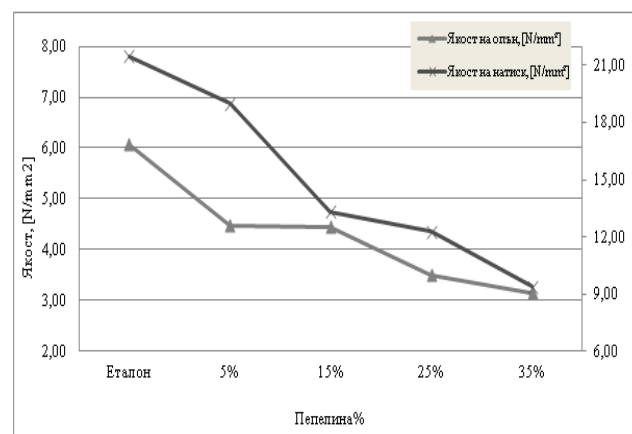
Таблица 2. Време на свързване на оптимизирана гипсова смес със съдържание на пепелина, 5 ÷ 45%

| Време на свързване | Единица за измерване | Еталон | Количество пепелина в сместа, % | | | | |
|--------------------|----------------------|--------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 5% | 15% | 25% | 35% | 45% |
| Начало | min:s | 01:45 | 01:55 | 02:10 | 02:25 | 02:35 | 02:55 |
| Край | min:s | 05:45 | 05:50 | 06:30 | 07:05 | 07:25 | 08:10 |

Механични свойства

Изследвахме якостно-деформационните характеристики на призматични гипсови тела, съставени от β-полухидрат и нарастващ процент пепелина в матрицата, предварително изсушени до постоянно тегло и кондиционирани в ексикатор. В съответствие със стандарта EN 13279 за всеки процент армиращ материал, бяха приготвени по три броя гипсови тела с размери 160 mm x 40 mm x 40 mm. Резултатите са илюстрирани на Фигура 3.

Приготвените композити на основата на пепелина и β-полухидрата показват тенденция към намаляване на плътността и плавно понижаване на якостните показатели.



Фиг. 3. Зависимост на якостните свойства на гипсови тела от количеството пепелина в състава, 5 – 35 %

При обемно съдържание на пепелина 5 %, плътността на пробните тела се понижава с 3,51 %, а якостта на опън при огъване с 26,36 % (4,47 N/mm²) спрямо референтната стойност (6,07 N/mm²). Тук е отчетена и якост на натиск 11,75 % (19,00 N/mm²) по-ниска от еталона (21,53 N/mm²), като модулът на еластичност се запазва.

Тази тенденция се забелязва и при по-високите процентни съдържания на пепелина. Композитите със съдържание на 15 % добавка в състава на матрицата показват понижаване на якостта на опън с 26,7 % при отчетена плътност близо 8 % по-ниска от сравнителните проби. Използването на пепелина предизвиква понижаване на якостта на натиск с над 38 % до 13,33 N/mm².

Заместването на 25% β-полухидрат с пепелина резултира в понижаване на плътността с 13,34 %, якост на опън 42,33 % (3,50 N/mm²) и якост на натиск – 43 % (12,27 N/mm²) по-ниска от опростената проба. С повишаване на съдържанието на инертен материал с още 10% в състава, бе отчетено редуциране на устойчивостта с 48,10% за

якост на опън и 56,48% за якост на натиск, при близо 14% по-ниска плътност на пробните тела. Модулът на Юнг плавно се понижава, с увеличаване на количеството пепелина. Най-съществен резултат е отчетен за пробите със съдържание на 35 % пепелина, за които е регистрирана близо 32 % по-ниска стойност на еластичност от сравнителната проба.

Кохезия на ядрото

За изследване на кохезията на ядрото на оптимизираните гипсовите тела приложихме стандарта EN 520 за изпитване на гипсови строителни плоскости.

Като базисна стойност е регистрирана устойчивост на телата от 10 s. Тук трябва да се вземе под внимание, че опростените състави не съдържат армиращи влакна и покривна хартия, които да осигурят допълнителна якост и стабилност на образците. Целта е да се отчете единствено влиянието на добавения инертен материал.

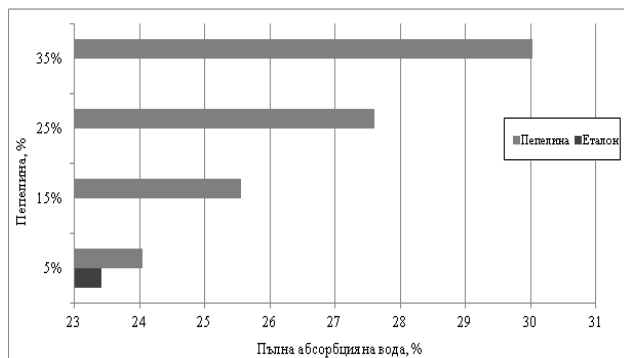
Включването на 5 % и 15 % инертен материал в състава на гипсовите тела се характеризира с удвояване на времето на пожароустойчивост. След повишаване на пепелината с още 10 % от обема на матрицата е регистрирано значителна промяна на устойчивостта, като на практика нараства с 67 s. Оптимизираните състави със съдържание на пепелина 35 % показват близки резултати и удължаване на времето на устойчивост с 69 s спрямо базисната стойност.

Таблица 3. Кохезия на сърцевината

| Проба | Единица | Резултат | Резултати | | | |
|----------|---------|----------|---------------------------------|-------|-------|-----|
| | | | Количество пепелина в сместа, % | | | |
| Еталон | min:s | 00:10 | 5% | 15% | 25% | 35% |
| Пепелина | min:s | 00:21 | 00:22 | 01:17 | 01:19 | |

Пълна абсорбция на вода

Следвайки алгоритъма на експеримента избрахме да проведем лабораторни тестове за пълна абсорбция на кубични гипсови тела с различно обемно съдържание на пепелина в състава. Установихме, че в резултат на варирането на количеството пепелина в матрицата на пробните тела се повишава степента на водопоглъщане в границите на 0,5 ÷ 6,6 % от степента на пълна абсорбция на референтните проби. За всяко процентно съдържание пепелина, бяха изготвени по три пробни тела, за да бъде акуратно определена взаимовръзката между параметрите на състава и поведението на телата във водна среда.



Фиг.4. Зависимост между абсорбцията на вода на гипсовите тела и количеството пепелина в матрицата

Ясно е, че колкото повече пепелина се добавя към пробните гипсови тела, толкова по-висок е процентът водопоглъщане на анализираниите проби. Първоначалното прибавяне на 5 % пепелина оказва незначително повишаване на абсорбционната способност на телата с 0,63 %. Във втора стъпка, след прибавяне на още 10 % водопоглъщането нараства с 2,14 %, а с 25 % пепелина - с 4,19 % спрямо базисната стойност. Максималното количество добавен материал, води до допълнително нарастване на абсорбцията и така пробните тела показват 6,62 % по-високо водопоглъщане от референтната стойност.

Свиваемост

За целите на тази група опити приложихме изпитване с два температурни интервала от 750°C и 930°C с време на обработка от 20 min, за да отчетем развитието на свиваемостта при повишаване на температурата на нагряване. За окончателен резултат приехме средната стойност от изпитването на три пробни тела.

Отлетите пробни тела бяха предварително изсушени до постоянна маса в сушилня и кондиционирани в ексикатор. От анализа на получените резултати може да се твърди, че с повишаване на количеството пепелина в състава на гипсовите призми се наблюдава тенденция към слабо повишаване на общата свиваемост на телата при температура 750°C. За сравнение е измерена свиваемост на еталонните пробни тела от 2,29 %, а при 35 % съдържание на инертен материал, тя нараства до 2,60 %.

Склонността към повишаване на свиваемостта е по-силно изразена при повишаване на температурата до 930°C. В тази група опити бяха измерени 3,16 % свиваемост на опростената проба, нарастващи до 4,13 % при съдържание 35 % пепелина в състава на телата.

Заклучение

Нашата цел е да бъде създадено ново поколение гипсови строителни композити, чиито научно-приложни ползи да бъдат предпоставка за тяхната приложимост. Въз основа на получените от лабораторните изследвания данни и наблюдаваните изменения, може да се обобщи че:

- За регулиране на обработваемостта на гипсовата смес е целево приложението на пепелина, тъй като нарастването на обемното съдържание на инертен материал повишава течливостта на суспензията.
- Рецептите с високо съдържание на пепелина резултат в удължаване на времето на свързване, което би могло да окаже благоприятно влияние за производството на гипсови композити.
- Редуцирането на свързващото вещество за сметка на нарастващото обемно съдържание на пепелина категорично повишава пожароустойчивостта на гипсовите тела.
- Негативен ефект бе отчетен върху абсорбционната способност на телата.

Литература

- Баликов, В., Смилянов, А., Възможности за приложение на сгуропепелните отпадъци от ТЕЦ в откритите рудници, Годишник на МГУ, Том 48, свитък II, 2005, 99-101 с.
- Драгнов, Л., Павлов, П., Отпадъците от ТЕЦ-овете на твърдо гориво–екологичен проблем и суровина, Годишник на МГУ, Том 45, свитък II, 2003, 201-204 с.
- Сарбу, Р., Бодулеску, К., Киокан, В., Попеску, Ф. Д., Възможности за получаване на строителни материали при използване на твърдия отпадък от минната промишленост, Годишник на МГУ, Том 45, Свитък II, 2005, 223-227 с.
- Demir, I., Vaspinar, S. M., Effect of silica fume and expanded perlite addition on the technical properties of the fly ash–lime–gypsum mixture, Construction and Building Materials 22, 2008, 1299–1304 p.
- European Standard EN 13279. Gypsum binders and gypsum plasters. Part 2-Test methods, 2014
- European Standard EN 520:2004 + A1:2009. Gypsum plasterboard - Definitions, requirements and test methods
- Feuerborn, H. J., Coal ash utilization over the world and in Europe, International Workshop on Environmental and Health Aspects of Coal ash utilization, 2005
- Fraire-Luna, P.E., Garcia, E. I. J., Gorokhovskiy, A., Composite systems fluorgypsum – blastfurnance slag–metakaolin, strength and microstructures, Cement and Concrete Research 36, 2006, p.1048–1055.
- Shiyun Zhong, S., Li, J., Ni, K., Properties of mortars made by uncalcined FGD gypsum-fly ash-ground granulated blast furnace slag composite binder, Waste Management 32, 2002, p.1468–1472.
- Singh, M., Garg, M., Activation of gypsum anhydrite-slag mixtures, Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 2, 1995, 332-338 p.,
- Telesca, A., Marroccoli, M., Calabrese, D., Valenti, L. G., Montagnaro, F., Flue gas desulfurization gypsum and coal fly ash as basic components of prefabricated building materials, Waste Management 33, 2013, 628–633 p.
- Yan, P., Yang, W., Qin, X., You, Y., Microstructure and properties of the binder of fly ash- fluorgypsum - Portland cement, Cement and Concrete Research 29, 1999, 349-354 p.

Статията е рецензирана от доц. М. Мочев.

РЕАКТОР ЗА РАЗГРАЖДАНЕ ПО МЕТОДА НА КИПЯЩ СЛОЙ, НА ОТПАДЪК ОТ ФЛОТАЦИЯ НА МЕДНИ ШЛАКИ В АУРУБИС БЪЛГАРИЯ

Иван Градинаров¹, Виктор Стоилов², Димитър Георгиев³

¹ Аурубис България АД, i.gradinarov@aurubis.com

² Аурубис България АД, v.stoilov@aurubis.com

³ Университет "Проф. Д-р Ас. Златаров" Бургас, dgeorgiev@btu.bg

РЕЗЮМЕ. В настоящият доклад са разгледани въпроси, отнасящи се до разработване на технология за оползотворяване на железно-силикатен прах – фаялит, получен в Обогабителна фабрика в Аурубис България АД след флотация на медни шлаки. Основен етап от технологията е да се осъществи разграждане на фаялита, като това се постига при температура 900-1100°C в режим на „кипящ слой“. За тази цел се разработва пилотен реактор, при който в специално пригодена огнеупорна камера се генерира флуиден „кипящ слой“, осигуряващ динамичен режим, необходим за разграждане на фаялита и разделяне на свързващите го компоненти. В качеството на флуид се използва предварително загрята смес (с температура около 800 °C) от въздух и газ, която се вдухва в работната камера и при постигане на стабилен „кипящ слой“ се дава възможност при сравнително по-ниска температура да се постигне необходимия термичен ефект на разграждане. Подобни реактори и инсталации в България не се ползват, като идеята на научната задача в този случай, е да се регенерира отпадния фаялит, който е достатъчно богат на ценни метали (достигащи до 40%), като по този начин ще се повиши ефективността на производството и става възможно да се намали количеството на депонираните отпадни продукти.

Ключови думи: кипящ слой, фаялит, железно-силикатен прах, Обогабителна фабрика

DECOMPOSITION OF FLOTATION TAIL FROM AURUBIS BULGARIA FLOTATION PLANT BY FLUIDIZED BED REACTOR

Ivan Gradinarov¹, Victor Stoilov², Dimitar Georgiev³

¹ Aurubis Bulgaria AD, i.gradinarov@aurubis.com

² Aurubis Bulgaria AD, v.stoilov@aurubis.com

³ University "Prof. D- r Assen Zlatarov" Burgas, dgeorgiev@btu.bg

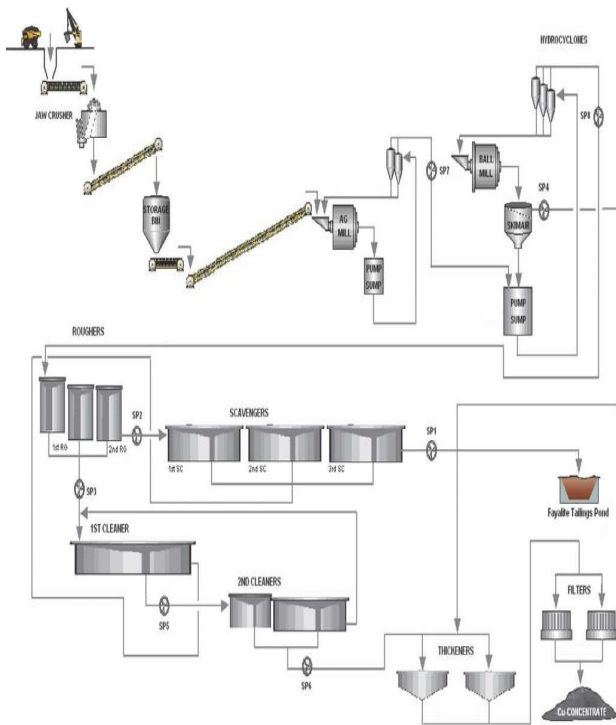
ABSTRACT. The present report deals with issues relating to the development of technology for utilization of iron silicate powder (fayalite) obtained in the flotation plant in Aurubis Bulgaria AD. The main stage of the technology is to make chemical decomposition of fayalite, it will be achieved at a temperature of 900-1100°C by "fluidized bed" technology. For this purpose, a pilot reactor is developed with special refractory chamber to generate fluid "fluidized bed". It will provide dynamic mode required for decomposition of fayalite and separation of the binding component. As a fluid will be using a preheated mixture (having a temperature of about 800 °C) of air and gas which will be blown into the working chamber. Attainment of sustainable "fluidized bed" will allow to achieve the required thermal effects of decomposition at relatively lower temperature. The idea of construction of such reactor and installation is to regenerate the waste fayalite, increase production efficiency and reduce the amount of disposed waste.

Key words: "fluidized bed" technology, iron-silicate powder, Flotation plant

Въведение

При технологията на металургичния процес в Обогабителна фабрика на Аурубис България, шлаките от флаш пещта, както и от конверторите съдържат остатъчна мед която се извлича чрез смилане и флотация. От металургично производство посредством релсов път шлаката се транспортира и изсипва в кристализационни ямки. След най-малко 24 часов процес на въздушно и водно охлаждане, кристализиралата шлака се транспортира до трошачна кула където се раздробява. За финно смилане и сепариране след трошачна кула, шлаката

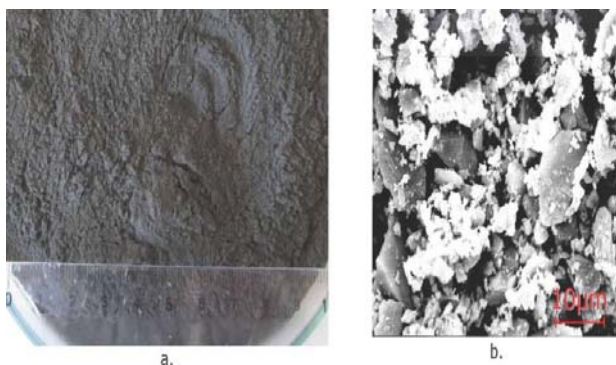
минава през още два етапа на обработка, първо през автогенна мелница, и след това през топкова мелница. На фиг. 1 е показана работната схема на основния технологичен процес на Обогабителна фабрика. Крайният продукт след хидроциклоните е обект на класически флотационен процес. След флотационните клетки пулпа се изпомпва към сгъстител. След сгъстителя концентрата от шлаките минава през филтър преса от където получения меден концентрат се изпраща отново във флаш пещта. От работния процес в Обогабителна фабрика се образуват два продукта: флотационен меден концентрат и железно-силикатен прах или наричан още фаялит /1/.



Фиг. 1. Технологична схема на работния процес в Обогатителна фабрика на „Аурубис“ България

Класификация на фаялита

Фаялитът е прахообразен материал с високо съдържание на Fe (45 -50 %) и SiO₂ (26 -32 %) под формата на минерали, основните от които са: фаялит (Fe₂SiO₄), магнетит (Fe₃O₄), пироксен, кварц (SiO₂) и други с незначително количество. На фиг. 2 са показани снимки на фаялита в сухо състояние и при проведен микроскопски анализ.



Фиг. 2. Фаялит: а –в сухо състояние , b – SEM анализ

В табл. 1 е представен химическия състав на материала за разграждане.

Таблица 1. Химичен състав

| Елемент | Съдържание, % | Граници, % |
|---------|---------------|-------------|
| Cu | 0.5 | (0.4 – 1.0) |
| S | 0.4 | (0.3 - 0.8) |

| Елемент | Съдържание, % | Граници, % |
|--------------------------------|---------------|---------------|
| Fe | 46 | (42 - 49) |
| Pb | 0.2 | (0.1 - 0.49) |
| As | 0.05 | (0.03 - 0.09) |
| Zn | 1.2 | (1 - 3) |
| CaO | 1.5 | (1 - 2) |
| MgO | 0.7 | (0.5 – 1.0) |
| SiO ₂ | 26 | (24 - 32) |
| Al ₂ O ₃ | 3.5 | (2 - 5) |

Поради високото съдържание на желязо и технологията на получаване, фаялите се характеризират със следните физико-механични показатели, представени в таблица 2.

Таблица 2. Показатели

| Показател | Стойност |
|-------------------------|-----------------------------|
| Специфично тегло | 3.8 - 4.2 g/cm ³ |
| Обемно тегло | 2.4 - 2.7 g/cm ³ |
| Ъгъл на вътрешно триене | 30 - 38 ° |
| Кохезия | 30 - 34 kPa |
| Цвят | сивочерно |
| Тип отпадък | Неопасен |
| European Waste Code: | 10 06 01 |

Приложения

Фаялита се използва в циментовата индустрия като добавка, съдържаща желязо, без необходимост от предварителна химическа или механична обработка. Водещи производители в циментовата индустрия са установили че финните зърна на фаялита, перфектно субсидират в производствените разтвори. Може да бъде използван и в други области на строителството, както и като изходна суровина за добиване на желязо. Тъй като основната състав на фаялита е железни силикати, има относително ниска точка на топене (~ 1200 ° C) и може да се намали температурата на калциниране на циментовия клинкер.

Фаялита се използва и при получаване на геополимери, които предизвикаха в последните години голям интерес с екологични приложения. Геополимерите са едно реалистично решение за управление на специфични отпадъчни материали и по този начин се насърчава устойчивото развитие на специфични индустриални сектори. Те са сравними с циментови строителни материали но с много по ниски емисии на парникови газове при получаване и използване.

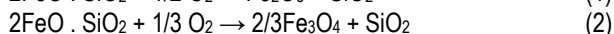
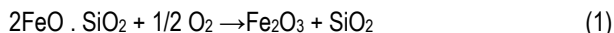
Фаялит е тестван и като компонент за производство на тухли и резултатите показват, че до 15% от материала може да се използва без промяна на свойствата на тухлите, като дори интензивността на цвета се подобрява.

Поради високото съдържание на желязо е възможно широко приложение на фаялита да се търси в черната металургия. Ето защо основната цел на авторите е да разработят пилотна инсталация при която да се тества разграждането на фаялита и отделянето на желязото и силиция.

Разграждане на фаялита

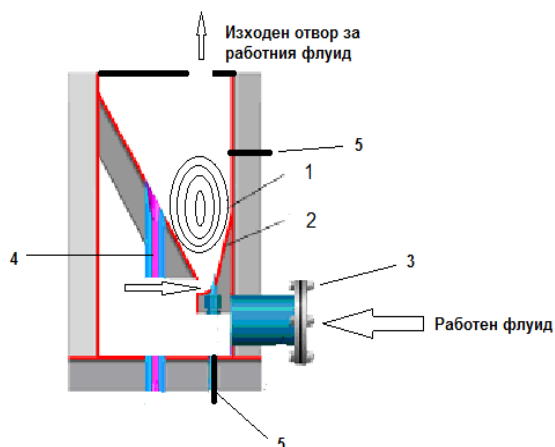
Авторите на настоящия доклад предвиждат конструиране и изработване на пилотна система за разграждане на фаялита и отделяне на основните компоненти от състава му. Основната идея на технологията е да се осъществи разграждане на фаялита, като това да се осъществи при температура 900-1100°C в режим на „кипящ слой“.

За тази цел се конструира и разработва пилотен реактор, при който в специално пригодена огнепорна камера се генерира „кипящ слой“, осигуряващ динамичен режим, необходим за разграждане на фаялита и разделяне на свързващите го компоненти.



Материала е в прахово състояние с големина на зърната по малки от 200 µm, което би позволило интензивно изпълнение на процеса.

В качеството на работен флуид ще се използва предварително загрята смес (с температура около 900 °C) от въздух и газ, която се вдухва в работната камера и при постигане на стабилен „кипящ слой“ се дава възможност при сравнително по-ниска температура да се постигне необходимия термичен ефект на разграждане.



Фиг. 3. Работна камера на системата за разграждане на фаялит

На фиг. 3 е показана работната камера (1) на системата за разграждане на фаялит. Тя е изработена от високотемпературен цимент и облицована с корундови плочи (2), с възможност за сменяне. Работния флуид се вдухва през високотемпературен вентил (3), като неговата температура се регулира и регистрира чрез датчици (5) на вход и на изход. Материала за разграждане се подава и се извежда в камерата чрез системата (4). Така в работната камера става възможно да се формира своеобразно кръгово движение на «кипящия слой» на системата фаялит – флуид, при температура 900 – 1100°C.

Работния флуид се генерира от Горелка едностепенна за работа с LPG - WEISHAUPТ- WG 5 F/1-A LN 1/2", която осигурява необходимата температура на сместа въздух – газ от 900 до 1100 °C. На фиг.4 е показана посочената горелка.



Фиг. 4. Горелка едностепенна за работа с LPG - WEISHAUPТ- WG 5 F/1-A LN 1/2"

Работната смес се подава от горелката в преварителна горивна камера, където се осъществява изгаряне на сместа. Горещият флуид, посредством система от високотемпературни вентили се подава в работната камера. Едновременно с това в камерата се въвежда и определено количество фаялит, като в случая е необходимо да се установи стабилен хидродинамичен режим чрез дозирано подаване на флуида.

Процеса на разграждане е цикличен и се осъществява за определено време, което варира от 2 до 4 min, след което разградената смес се отвежда от камерата и се подава следващата доза от материала. Това се осъществява от система от вентили при което се постига режим на всмукване или издухване на прахообразния материал [2-4].

Подобни реактори и инсталации в България не се ползват, като идеята на научната задача в този случай, е да се регенерира отпадния фаялит, който е достатъчно богат на ценни метали (достигащи до 40%), като по този начин ще се повиши ефективността на производството и става възможно да се намали количеството на депонираните отпадни продукти.

Литература

1. Iron silicate powder specification. – Aurubis BG
2. D. Georgiev, B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, *NaA zeolite synthesized in fluidized bed reactor*, 15th International Metallurgy & Materials Congress (IMMC 2010), Istanbul, November 11th-13th, 2010.
3. B. Bogdanov, D. Rusev, Y. Hristov, I. Markovska, D. Georgiev, *Design of a Grid for Preparation of high Density Granules from Dispersed Materials*, World Academy of Science Engineering and Technology, Issue 59 November 2011, Venice, Itali, 2650-2653, pISSN 2010- 376X, eISSN, 1042 - 1045.
4. Bogdanov B. I, D. R. Rusev, Y. H. Hristov, I. G. Markovska, D. P. Georgiev, *Installation Design for the Process of Supercritical Drying of Aerogels*, Int. Conf. on Chemical and Environmental Engineering ICCEE'12, Paris, J. of the World Academy of Science, Engineering and Technology, v. 64, 2012, p. 1318 - 1321.

Статията е препоръчана за публикуване от Редакционен съвет.

SOLVENT SUBLATION IN WATER-SALT SOLUTIONS BY SODIUM DODECYLSULFATE

O. L. Lobacheva

National Mineral Resources University "Mining", 199106 Saint-Petersburg, olga-59@yandex.ru

ABSTRACT. Theoretical and experimental data of the solvent sublation of Ce (3+), Sm (3+), Y (3+) from nitrate solutions with sodium dodecyl sulphate as a collector were obtained. The ratio of distribution coefficients from pH aqueous phase has been analyzed. Separation coefficients for all pairs of rare earth metals have been estimated.

Key words: solvent sublation, rare earth elements, distribution coefficients, sodium dodecylsulfate

ОТДЕЛЯНЕ НА РАЗТВОРИТЕЛИ ВЪВ ВОДНИ СОЛЕНИ РАЗТВОРИ ЧРЕЗ НАТРИЕВ ДОДЕЦИЛ СУЛФАТ

О. Л. Лобачева

Национален минен университет, 199106 Санкт Петербург, olga-59@yandex.ru

РЕЗЮМЕ. Получени са теоретични и експериментални данни за отделяне на разтворители на Ce (3+), Sm (3+), Y (3+) от нитратни разтвори с натриев додецил сулфат като уловител. Анализирани са съотношенията на коефициентите на разпространение от pH водната фаза. Изчислени са приблизително коефициентите за отделяне на всички редки земни метали.

Ключови думи: отделяне на разтворители, редки земни елементи, коефициенти на разпространение, натриев додецил сулфат

Introduction

Solvent sublation, an adsorption-bubble method for surface separation in which floating-up gas bubbles carry a substance they adsorbed (sublate) from one fluid into another. The method was first suggested by Sebba in 1962. The solvent sublation is a combination of flotation of ions or molecules with fluid extraction. In the given case, the term sublate means a chemically individual substance, in which the ion being recovered (colligend) is concentrated on the surface of bubbles. In contrast to the ordinary fluid extraction, the mass transfer in solvent sublation from the aqueous to organic phase involves bubbles. This eliminates a number of problems associated with emulsification. In addition, the volume of the organic phase is comparatively small because of being only determined by the capacity for the sublate and by the cross-sectional area of the apparatus. The process is performed at low gas flow rates not disintegrating the upper layer of the organic fluid. The method is used in recovery of valuable components from lean technological raw materials and wastes formed in ore processing, quantitative determinations of trace amounts of metals and surfactants, and wastewater purification. At the same time, studies devoted to use of solvent sublation to recover valuable components and, in particular, ions of nonferrous and rare-earth metals are few in number and nonsystematic. However, such a specific feature of solvent sublation as the possibility of multiple concentration of metal ions in small amounts of an organic solvent shows that this method is promising for recovery of valuable components with the aim of their subsequent regeneration.

In this study, we examined the possibility of recovering cerium(III), samarium(III), europium(III) ions by solvent sublation, with an anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate, NaDS) serving as a collecting agent, and isooctanol, as a flotation extractive agent. The concentration of metal ions in model solutions was 0.001 mol kg⁻¹.

The goal of our study was to determine the optimal solvent sublation conditions of yttrium ions from nitrate solutions.

Experiment

In solvent sublation, we used a classical glass column made in the form of a cylinder with a Schott filter serving as its bottom. A gas (nitrogen) was delivered from a cylinder through a porous partition. In each run, a 200-mL portion of a solution of Me(NO₃)₃ under study, containing sodium dodecyl sulfate whose concentration corresponded to the reaction stoichiometry, and 5 ml of the organic phase (isooctanol) were placed in a column 0.035 m in diameter and 0.45 m high. The gas delivery rate was chosen ($3.3 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) so that the layer of the organic solvent was not strongly disrupted. A run was performed during 2 h. It should be noted that the presently available data on the nature of the organic phase are scarce. Sebba and others report that the organic phase ("trap") must possess a certain polarity and conform to the main requirements to the organic phase in solvent sublation: density lower than that of water, minimum solubility in water, maximum capacity to accumulate the sublate. Isooctanol used as the organic phase satisfies these requirements.

The solvent sublation process was performed to constant residual concentration of Ce (3+), Sm (3+), Y (3+) ions, found by the standard method [12]. The solution pH values were monitored using an anion-7010 ion meter with a glass electrode. The solution pH values were determined using solutions of nitric acid or sodium hydroxide. Solutions of the metal salt were prepared by gravimetry from Me-nitrate hexahydrates of chemically pure grade.

To find the content of the dodecyl sulfate ion (DS⁻) in solution, we chose the potentiometric titration with an anion-selective membrane. the method developed at the chair of physical chemistry, St. Petersburg state university, can determine the concentration of dodecyl sulfate ions from the variation of the electromotive force of a galvanic cell in the course of titration. the titration was performed with a solution of cetyltrimethylammonium chloride of "chemapol" brand with a concentration of 0.001 mol kg⁻¹. The relative error of titration was 2%.

The distribution coefficient, which is the ratio between the substance concentrations in both phases, is dependent on the distribution conditions and independent of phase volumes.

It has been shown in numerous studies that the distribution of a substance in solvent sublation is determined by its ability to be adsorbed on walls of bubbles passing through the solution and is independent of the phase volume ratio. Thus, the sublate adsorption is the key factor of the process.

The solvent sublation was performed in a pH range of 5.5–8.0. The results are listed in Tables 1, 2 and pictured in Figs. 1, 2.

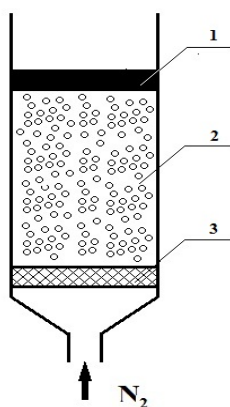


Fig. 1. Solvent sublation column: 1- organic phase (2-octanol), 2-aqueous solutions (Me(NO₃)₃ + NaDS), 3- Shott filter

Table 1. Degree of recovery, α , and distribution coefficient of Y(III) at a process duration of 120 min and $c_0 = 0.001 \text{ mol kg}^{-1}$

| pH | c_{or} | c_{aq} | K_d | α |
|-----|----------------------|----------|--------|----------|
| | mol kg ⁻¹ | | | |
| 5.5 | 0.0098 | 7.0 | 0.32 | 24.56 |
| 6.0 | 0.0090 | 7.5 | 0.29 | 22.62 |
| 6.8 | 0.0366 | 0.8 | 11.10 | 91.73 |
| 7.4 | 0.0396 | 0.02 | 102.09 | 99.03 |
| 8.0 | 0.0342 | 1.0 | 5.99 | 85.71 |

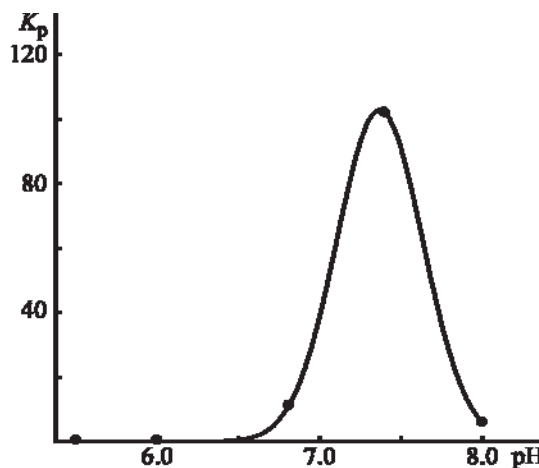


Fig. 2. Distribution coefficient K_d of yttrium(3+) ions vs. the solution pH at an initial Y³⁺ concentration of 0.001 mol kg⁻¹

It can be seen from experimental data that yttrium ions are removed in the initial phase of the process (5–10 min), compared with further flotation. thus, it is possible to find the optimal duration of the flotation process in yttrium nitrate solutions with an initial concentration of 0.001 mol kg⁻¹. The kinetic curves of solvent sublation show that the maximum recovery of yttrium ions occurs at pH 7.4 in the course of 30 min.

In the course of time, the concentration of yttrium ions asymptotically approaches a certain final value, which is characteristic of the attainment of a steady state by the system. The kinetic dependences in fig. 1 can be described by first-order reaction equations, in agreement with Posner and Alexander's theory.

The results of these calculations are listed in Table 2. The first order of the solvent sublation process indicates that it occurs in the steady diffusion mode, in which the diffusion of particles being recovered in the stern layer near the surface of gas bubbles is the rate- determining stage. The adsorption of the particles being recovered at the solution–air interface is described by the stern adsorption model in which adsorption occurs on a certain area in a monomolecular layer [16]. Attention is attracted by the fact that three kinds of kinetic curves are observed (considered experimental data), depending on the pH value: (1) at pH 5.5–6.0, the process of solvent sublation recovery of yttrium passes to the steady mode with high equilibrium concentrations and maximum degree of recovery of 25%; (2) at pH 6.8–7.4, the equilibrium concentration decreases, with a tendency toward an increase in the process rate; and (3) at pH 8.0, the rate of yttrium recovery sharply falls.

The observed behavior can be explained by analysis of forms of diffusing species at various pH values. It was found in [17] that monohydroxo complexes of yttrium are formed in an aqueous solution at pH values in the range from 5.46 to 6.7; at pH 6.7–7.2, dihydroxo complexes are formed; at pH 7.2–7.4, the hydroxide is formed; and at pH 7.4, the hydrate formation ends.

In [18], the dissociation constant of dodecyl sulfuric acid was found to be 1.7×10^{-6} and, accordingly, pK 5.77. At pH = pK, the degree of dissociation is 50%. At pH 4.8, it is about 10% and solvent sublation hardly occurs because the dodecyl

sulfate interacts with yttrium cations in the anionic form. At pH 6.8, the degree of dissociation of dodecyl sulfuric acid exceeds 90% and must hardly affect the recovery of yttrium as the pH value is raised further.

Table 2. Steady-state yttrium concentrations in the aqueous phase and rate constants of solvent sublation in relation to pH

| pH | C_{aq} , $M \times 10^4$ | k , min^{-1} |
|-----|----------------------------|-------------------------|
| 5.5 | 7.00 | 0.046 |
| 6.0 | 7.50 | 0.007 |
| 6.8 | 0.84 | 0.027 |
| 7.4 | 0.02 | 0.169 |
| 8.0 | 1.00 | 0.019 |

The concentration gradients of dodecyl sulfate anions and monohydroxo complexes of yttrium in the stern layer increase with pH because of the growing degrees of both dissociation and complexation. As a result, the rate constant becomes more than two times larger. $Y(OH)(C_{12}H_{25}OSO_3)_2$ is the form being recovered (sublate). In the equation of the mass action law, the concentration of dodecyl sulfate anions is squared, the equilibrium is shifted toward the reverse reaction, and, consequently, the degree of recovery of Y^{3+} ions does not exceed 25%. At pH 6.8–7.4, yttrium is in the aqueous phase in the form of dihydroxo complexes, and at pH 7.2–7.4, partly as $Y(OH)(C_{12}H_{25}OSO_3)_2$ because no hydroxide precipitate is formed. $Y(OH)(C_{12}H_{25}OSO_3)_2$ is the sublate. Because the exponent at the concentration of dodecyl sulfate anions decreases to unity and less, the equilibrium shifts toward the forward reaction. The rate constant of the process decreases at pH 6.8 and then increases at pH 7.4 in accordance with the variation of the concentration gradient of dihydroxocomplexes.

Table 3. Degree of recovery, α , and distribution coefficient of Sm(III) at a process duration of 120 min and $c_0 = 0.001 \text{ mol kg}^{-1}$

| pH | C org | $C_{aq} \cdot 10^4$ | K_{equilib} | α % |
|-----|--------|---------------------|----------------------|------------|
| 5,1 | 0,0135 | 6,60 | 0,51 | 33,9 |
| 6,1 | 0,0141 | 6,30 | 0,54 | 35,4 |
| 6,9 | 0,0314 | 2,10 | 3,66 | 78,5 |
| 8,0 | 0,0392 | 0,17 | 55,56 | 98,2 |
| 9,9 | 0,0374 | 0,65 | 14,43 | 93,5 |

As stated, in aqueous solutions at pH 5.3–6.1 is formed $Sm(OH)(C_{12}H_{25}OSO_3)_2$. Thus, removal Sm(III) occurs in the forms of monohydroxododecylsulfate and $Sm(C_{12}H_{25}OSO_3)_3$.

So far as Ce(III), these cations form $Ce(OH)(C_{12}H_{25}OSO_3)_3$, which are removed from dilute aqueous solutions by solvent sublation process at pH=6.

Conclusions

The forms in which the dodecyl sulfate and Me(3+) are present in the aqueous phase vary with its pH value, which results in that there are three different solvent sublation mechanisms.

Acknowledgments

This work was supported by Ministry of Education of Russia on project N 982 "Development of Thermodynamic and Kinetic theory of the interphase ionic exchange as applied to natural and industry objects", 11.07.2014.

References

- Sebba, F., *Ion Flotation*, New York, 1962. 172 p.
- Lu, Y. and Zhu, X., *Separ. Purif. Methods*, 2001, vol. 30, N. 2, pp. 157–189.
- Kim, Y.-S., Shina, J.-H., Choia, Y.-S., et al., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2001, vol. 22, pp. 821–826.
- Bryson, G.B. and Valsaraj, K.T., *J. Hazard. Mater.*, 2001, vol. B82, pp. 65–75.
- Lobacheva, O.L., *Zapiski Gorn. Inst.*, 2006, vol. 169, pp. 156–158
- Lobacheva, O.L. and Shigapova, K.A., *III Nauchnaya sessiya Uchebno-Nauchnogo Tsentra Khimii SPb Gosudarstvennogo Universiteta*, St. Peterburg, 2004 (III) Sci. Session of the Educational-Scientific Center for Chemistry, St. Petersburg State University, St. Petersburg, 2004), p. 181.
- Lobacheva, O.L., *Application of Solvent Sublation for the Removal of Trace Elements in Wastewater*, Technische universitat bergakademie Freiberg, Wissenschaftliche Mitteilungen, 2008, vol. 35, pp. 163–166.
- Adsorptive Bubble Separation Techniques*, Lemlich, R., Ed., New York: Acad. Press, 1972.
- Chirkst, D.E. and Lobacheva, O.L., *J. of Physical Chemistry*, 2009, vol. 82, N 8, pp.1273-1276.
- Kim, Y.-S., Shina, J.-H., Choia, Y.-S., et al., *Microchem. J.*, 2001, vol. 68, pp. 99–107
- Smith, J.S. and Valsaraj, K.T., *Chem. Eng. Progr.*, 1998, vol. 94, no. 5, pp. 69–76.
- Savin, S.B., Arsenazo III, Moscow: Atomizdat, 1966.
- Timofeev, S.V., Materova, E.A., and Arkhangel'skii, L.K., *Vestn. Len. Gos. Univ., Fiz. Khim.*, 1978, no. 16, issue 3, pp. 139–141.
- Osnovy analiticheskoi khimii* (Fundamentals of Analytical Chemistry), Zolotov, Yu.A., Ed., Moscow: Vysshaya Shkola, 2004, books 1 and 2.
- Posner, A.M. and Alexander, A.E., *J. Colloid Sci.*, 1953, vol. 8, no. 6, pp. 575–584.
- Borshch, N.A. and Mirgorod, Yu.A., *Izv. Yugo-Zapadn. Gos. Univ., Fiz. Khim.*, 2011, no. 1, pp. 73–80.
- Chirkst, D.E., Lobacheva, O.L., and Berlinskii, I.V., *J. Of Physical Chemistry.*, 2009, vol. 83, no. 12, pp. 2221–2226.

Recommended for publication by Editorial board.

РЕНТГЕНОВ И МИКРОСКОПСКИ АНАЛИЗ НА РЕАЛЕН НЕКОНДИЦИОНЕН МАТЕРИАЛ ОТ ПРЕРАБОТВАНЕТО НА ЖЕЛЕЗНИ РУДИ

Величка Христова

Филиал - Кърджали на Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски” – София, 6600 Кърджали, hristova_velichka@abv.bg

РЕЗЮМЕ. В България са преработвани сложни по състав железни руди. Железните руди, съставени главно от лимонит, хематит и сидерит се обогатяват чрез прилагане на магнитна сепарация в сепаратори тип „Jones DP 317” с високоинтензивно магнитно поле. Получаваната магнитна фракция е с ниско съдържание на желязо и се явява некондиционен материал, за който се търсят възможности за ефективно преработване. Разработването на технологична схема на обогатяване с подходяща комбинация от методи ще доведе до получаване на кондиционен и продаваем железен концентрат. Това е от значение както в икономически, така и в социален и екологичен аспект.

В настоящата работа са представени изискванията към качеството на железните руди, кратка характеристика на рудите, съдържащи се в изследвания материал, технологията за преработване на рудата и получени продукти, направените изследвания на некондиционния материал от преработването на железни руди чрез рентгеноструктурен и микроскопски анализ. Минераложките изследвания са важна предпоставка за избора на методи за обогатяване. Чрез проведените анализи са установени основните желязо-носещи фази и техните средностатистически размери. Резултатите сочат, че преди прилагането на методи за обогатяване е необходимо досмилане на материала за разкриване на минералите от срастъците и подобряване извличането на железните частици, както и че за получаването на кондиционен концентрат от изследвания материал е необходимо прилагането на комбинация от методи за обогатяване.

Ключови думи: железни руди, магнитна сепарация, некондиционен материал, обогатяване, рентгеноструктурен анализ, микроскопски анализ

X-RAY AND MICROSCOPIC ANALYSIS OF WASTE FROM THE PROCESSING OF IRON ORES

Velichka Hristova

Kardzhali Branch of the University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski” - Sofia, 6600 Kardzhali, hristova_velichka@abv.bg

ABSTRACT. Complex iron ores are processed in Bulgaria. Iron ores consisting mainly of limonite, hematite and siderite are beneficiated by magnetic separation in separators of "Jones DP 317" type using high intensity magnetic field. Obtained magnetic fraction is low in iron and represents a low-grade material. Opportunities are searched for its effective treatment. The development of a beneficiation technology, comprising a suitable combination of methods, will yield a marketable iron concentrate. This is important in economic, social and environmental terms.

This work presents: the quality requirements for iron ore, brief characterization of the ores contained in the studied material, the technology applied for the ore processing and products obtained, X-ray diffraction and microscopic analyses of the low-grade material resulting from the iron ores processing. Mineralogical studies are an important prerequisite for the selection of beneficiation methods. The major iron-bearing phases and their average size are established through the analyzes made. The results indicate that prior to the application of the beneficiation methods an additional grinding of the material is needed, in order to release the minerals from intergrowths and to improve the extraction of the iron particles, as well as that for the preparation of a marketable concentrate from the material under investigation it is necessary to apply a combination of beneficiation methods.

Key words: iron ores, magnetic separation, low-grade material, beneficiation, x-ray diffraction analysis, microscopic analysis

Въведение

Желязото е най-употребяваният метал в света. Този метал стои в основата на изграждането на индустриализираните икономики и оказва съществено значение за съвременното съществуване и развитие на човечеството. Ръстът на потреблението на желязо ще продължи да се увеличава динамично вследствие индустриализацията на държавите с бързо развиваща се икономика. Глобалният добив на желязна руда през 2010 г. бележи ръст от 144% спрямо 2000 г. по данни на Геоложката служба на САЩ (Радев, 2015). Нуждата от все по-голямо количество желязо и изделия от него налага все по-често да се прибегва и към използването на по-бедни и по-трудно редуцируеми руди (Вълчев и др., 1975). Необходимо е получаване на качествени железни

концентрати от бедни руди, както и по-пълното и ефективно преработване на рудата.

Железните руди са основна суровина за производството на чугун и стомана. По прогнозни данни на „Макензи и Компания” търсенето на стомана в световен мащаб ще се увеличи с около 3,8 % в периода 2010 - 2020 г. Според „БХП Билитън” прогнозата е за ръст от 3,6% в търсенето на стомана до 2025 г. Китай е основният потребител, но според прогнози в стоманодобивната индустрия делът на Индия в глобалното потребление на стомана ще достигне 30% през следващите десет години (Радев, 2015). Освен производството на стомана важно място заема и производството на чугуна. В тази връзка, за потребностите на черната металургия е необходимо получаването на железни концентрати с определени кондиции, достатъчни по количество и качество. За целта е необходимо

намиране на комплексни методи на обогатяване за железни руди с ниско полезно съдържание.

В България през 2005 г. спира работата на рудник „Кремиковци“ АД, а впоследствие през 2009 г. и на металургичния комбинат, което преустановява добивът и преработването на железни руди. Към момента липсват планове за развитие на черната металургия в страната.

Настоящата работа е свързана с изследване на некондиционен материал от преработването на железни руди чрез рентгеноструктурен и микроскопски анализ. От значение за избора на методи за ефективно преработване на материала е фазовата идентификация на минералите, които се съдържат в него, количественият им фазов състав, големина на частиците, текстури и др.

Качество на железните руди

От значение за качеството на железните руди е високото съдържание на Fe и полезни примеси (Mn, Cr, Ni, W, Mo, V), възможно по-малко съдържание на вредни примеси (S, P, As, Pb и др.), както и съставът на скалния примес да осигурява получаването на шлаки с определени свойства при протичането на доменния процес.

Счита се, че руди с 60 – 67% съдържание на желязо са богати, с 50 – 60% - средни, с 40 – 50% - бедни (Дракалийски и Цанев, 1998).

Основни физични свойства на железните руди са твърдост и якост, минерален състав, текстура, структура, магнитна възприемчивост, порестост, едрина на частиците и др. Текстурата, структурата и минералният състав са важни предпоставки при избор на метод за обогатяване.

Когато добиваните руди са бедни се налага да преминат през различни етапи на подготовка: трошене и смилане, пресяване и класификация, обогатяване, усредняване и уедряване. Поради намаляване на средното съдържание на желязо в добиваните руди ще нараства нуждата от търсенето на различни комбинации от методи на обогатяване. В тази връзка, тенденцията е към нарастване на относителния дял на обогатяването.

Характеристика на рудите, съдържащи се в изследвания материал

В природата железните руди се срещат основно под формата на оксидни, хидроксидни и карбонатни рудни минерали. От съществено значение е минералогията и химичният състав на железните руди – съдържание на желязо, скални и вредни примеси и др., според които се определя целесъобразността от тяхното преработване.

Полезните изкопаеми, които се съдържат в находището, и от които е получен изследваният материал, могат да бъдат представени в три главни типа (Канурков, 1988; Дракалийски и Цанев, 1998):

- железни руди – сидеритови, хематитови и лимонитови;
- барит;
- оловна руда.

Първият тип желязна руда - сидеритовата е по-точно манган-сидеритова руда, която е със съдържание на Fe към 23%. Основният минерален състав на този тип руда е манганосидерит в асоциация с малко доломит, барит и кварц. Заема около 21% от общите запаси на железни руди в находището.

Хематитовата руда е вторият тип желязна руда, нахожда се в рудното тяло и заема около 13% от общите запаси. Тя е със средно съдържание на Fe около 46%. Този тип руда е представена от масивен хематит, с редки впръследи от барит, кварц и други минерали.

Основната желязна суровина е лимонитовата руда, заема 66% от общите запаси. Този трети тип желязна руда представлява сложна смес от много вторични минерали, които са продукти от окислението на разнообразни първично образувани минерали. Главният изграждащ минерал е гьотит (хидрогьотит), по-ограничено са представени хидрохематитът и лепидокрокитът. Fino смесени с гьотитът присъстват оксидите и хидроксидите на мангана, съдържащи от 2 до 8% Mn. Средното съдържание на Fe в лимонитовите руди е 31%, съдържанието на барит и кварц също е значително, поотделно варират в границите от 2 до над 20%, съдържат се също Pb и Cu в ниски концентрации. В определени участъци на рудното тяло е повишено съдържанието на олово (над 1%) и на мед (около 0,2%).

Другите по-важни примеси в железните руди са следните: V, Cr, F, S, Sb, W, Mo, As, различни оксиди и др.

Баритната суровина е представена от барит – BaSO₄. Баритът се среща под формата на самостоятелни масивни тела, средни и дребни лещи и гнезда с неправилна форма, жили с различна мощност и като корички сред лимонитите. На места в масивните баритови тела се срещат включения на галенит и халкопирит.

Орудяването на оловната руда е сулфидно (оловно, медно и цинково), вместиено в масив от доломитни варовици. Среща се и значително количество от вторични оловни руди – оксидни, карбонатни и др., които са примесени с желязо-манганооксидната (лимонитната) минерализация.

Технологията за преработване на желязната руда и получени продукти

Съгласно технологичната схема на преработване, желязната руда се подлага на трошене и смилане за разкриване на минералните зърна от срастъците и осъществяване на последващо обогатяване. Характерно за кремиковската желязна руда е наличието на голямо количество първичен шлам и склонността към шламообразуване в процесите трошене и смилане, което създава много трудности в технологичната ѝ преработка (Клисуранов и др., 1978). Рудата се подлага на обогатяване чрез магнитна сепарация в сепаратори тип „Jones DP 317” с високоинтензивно магнитно поле.

Получаваната магнитна фракция е със съдържание на желязо около 42% и се явява некондиционен продукт, който е натрупан и се търсят възможности за ефективно преработване. Немагнитната фракция се подава на баритна флотация и се получава баритен концентрат, който намира пазарна реализация (Дамянов, 1992).

Задълбоченото изследване на некондиционния материал би довело до възможност за разработване на технологична схема на обогатяване с подходяща комбинация от методи за получаване на кондиционен и продаваем железен концентрат (съдържание на желязо около 52-53%). Положителните ефекти от преработването на този отпадък са от икономически, социален и екологичен аспект.

Изследвания на некондиционния материал от преработване на железната руда

Рентгеноструктурен анализ

Извършен е рентгеноструктурен анализ за определяне минералният състав на взета представителна проба от получения некондиционен материал при преработването на желязосъдържащите руди. На фигура 1 е представена рентгеновата дифрактограма.

Изследваната проба има следният фазов състав:

- А: Сидерит (FeCO_3)
- Б: Хематит (Fe_2O_3)
- В: Барит (BaSO_4)
- Г: Гьотит ($\text{FeO}(\text{OH})$)
- Д: Силициев диоксид (SiO_2)
- Е: Доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)
- Ж: Анкерит ($\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$)

Резултатите от анализа сочат, че в изследваната проба най-високо е съдържанието на сидерит, следван от хематит и гьотит. Наличието на значителни количества желязо в оксидни и хидроксидни минерали насочва към

необходимостта от прилагане на комбинация от методи на обогатяване.

Микроскопски анализ

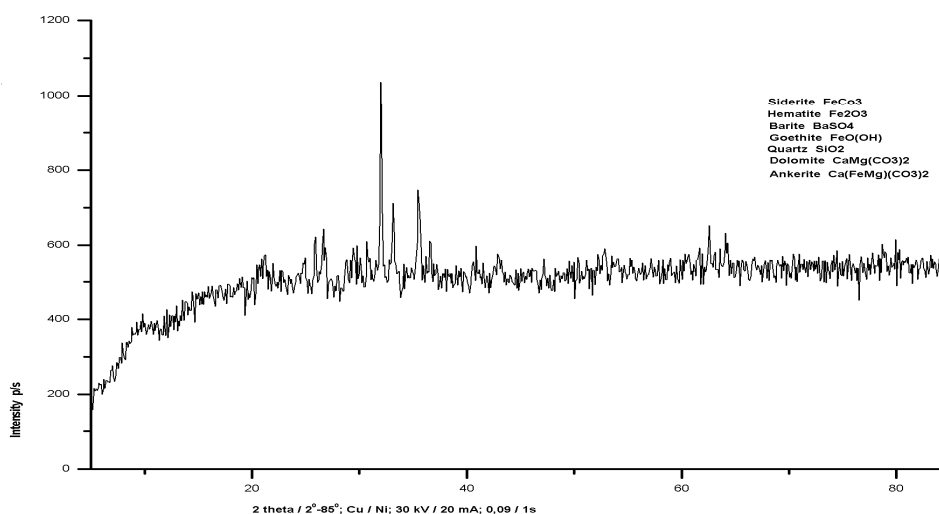
За провеждане на минераложките изследвания са изготвени препарати от материала и свързващо вещество, с което са споени, впоследствие полирани по методиката за подготовка на аншлифи. Аншлифите са наблюдавани в микроскоп с отразена светлина „Meiji Techno“, като обектите са заснети с камера към микроскопа DK 1000 и снимките са обработени с програма Infinity 1.

При направените наблюдения в полираните препарати се установяват разнообразни железни хидроксида и пирит. Пиритът има твърде ограничено разпространение и се наблюдава като единични изометрични зърна с размери около 50 μm (Фиг. 2 и 3). Не се наблюдават срастъци на пирита с други минерали.

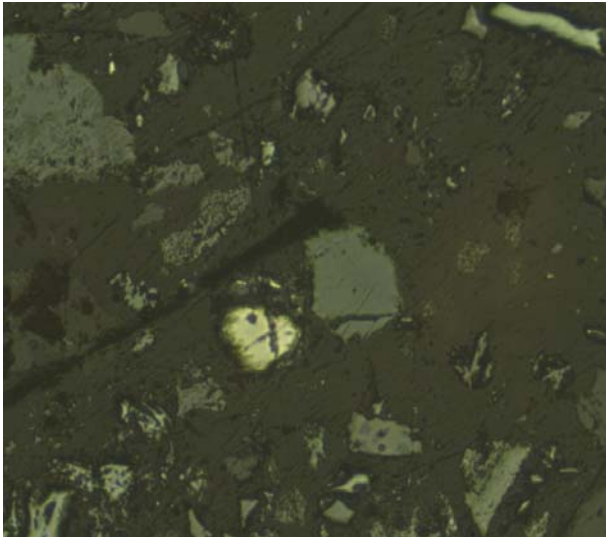
Железните хидроксида са твърде разнообразни по форма и размери. Тяхната еднозначна диагностика е невъзможна само по оптични белези. На цвят те са сиви – от светло до тъмносиви, някои от тях показват анизотропни свойства и вътрешни рефлексии. За точната им диагностика са необходими специализирани допълнителни анализи, включващи Раманова спектроскопия, количествен микросондов анализ и рентгеноструктурен анализ за някои от тях, (които показват кристални форми).

На фигури от 2 до 11 са показани различни късчета от железни оксиди и хидроксида, с разнообразни структурни особености.

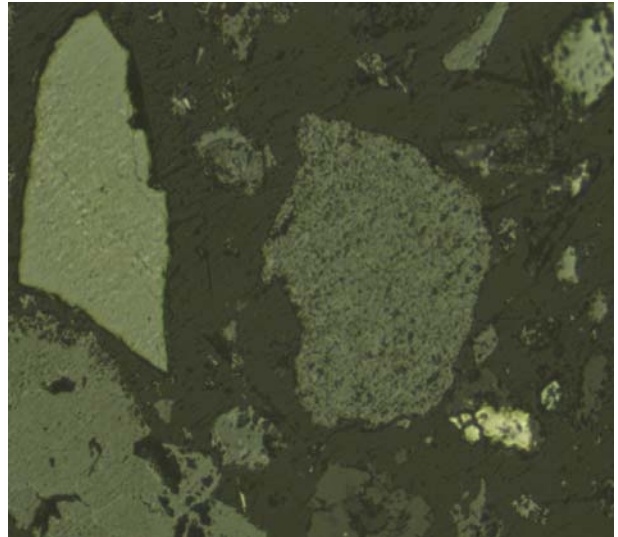
Въз основа на метода на статистическо наблюдение в зависимост от проведените минераложки изследвания, може да се направи изводът, че оптималният размер за разделяне е 45 – 60 μm . Следователно, преди прилагането на методи за обогатяване е необходимо досмилане на материала, като основната маса след смилане трябва да е между 40 и 45 μm .



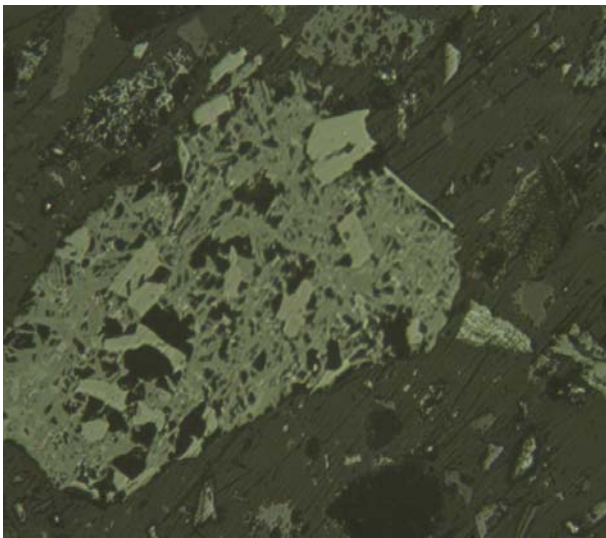
Фиг. 1. X-ray дифрактограма



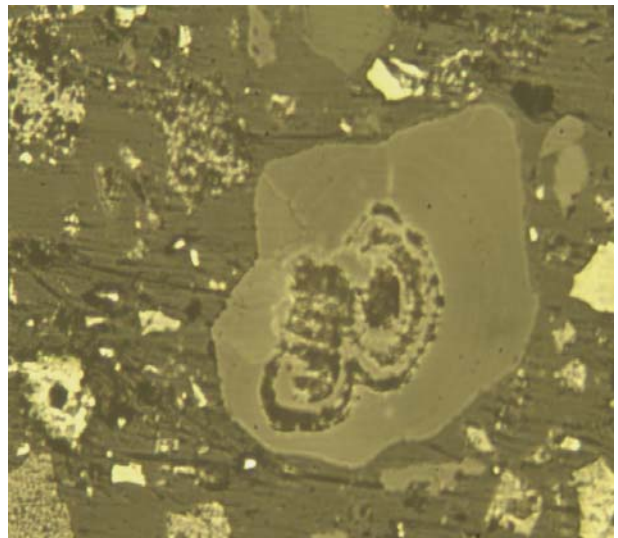
Фиг. 2. Късче от пирит (светложълто) сред железни хидроксида (светло до тъмносиво). Размер на видното поле 425 μm .



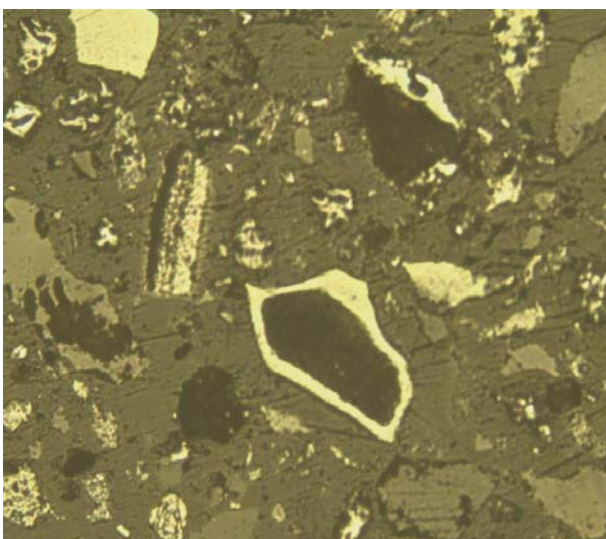
Фиг. 3. Късче от пирит (светложълто) сред железни хидроксида (светло до тъмносиво). Размер на видното поле 425 μm .



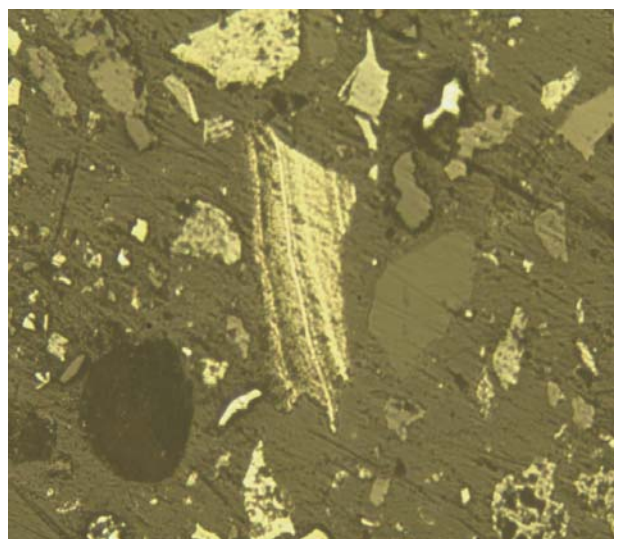
Фиг. 4. Агрегат от различни железни хидроксида (светло до тъмносиво, център). Размер на видното поле 425 μm .



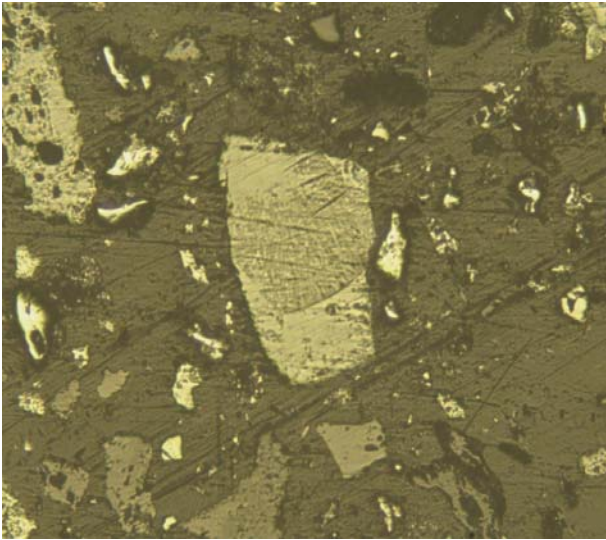
Фиг. 5. Агрегат от коломорфни железни хидроксида (светло до тъмносиво, център) сред неруден минерал (светлосиво). Размер на видното поле 850 μm .



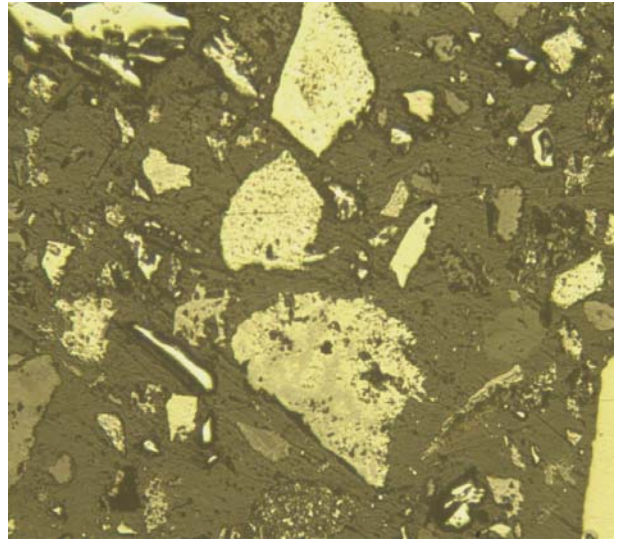
Фиг. 6. Скелетен тип структура железни хидроксида образуват кант около малка каверна, получена при излужване на минералното вещество в центъра. Размер на видното поле 850 μm .



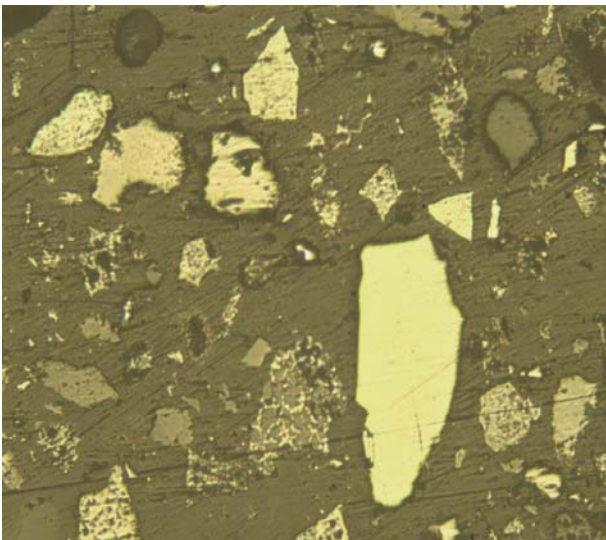
Фиг. 7. Фрагмент от ивичесто-зонален агрегат от коломорфни железни хидроксида (светло до тъмносиво, център). Размер на видното поле 850 μm .



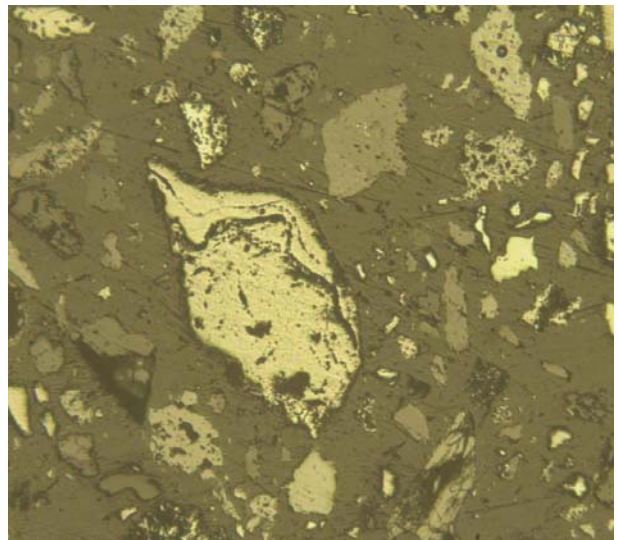
Фиг. 8. Неправилно късче от железни хидроксида с частично коломорфна структура (център). Размер на видното поле 850 μm .



Фиг. 9. Няколко неправилни късчета от железни хидроксида с частично коломорфна структура (център). Размер на видното поле 850 μm .



Фиг. 10. Сравнително хомогенно късче от хематит. Размер на видното поле 850 μm .



Фиг. 11. Неправилно късче от 2 типа железни хидроксида с частично коломорфна структура (център). Размер на видното поле 850 μm .

Изводи

Чрез проведените анализи са установени основните желязо-носещи фази и техните средностатистически размери. Резултатите сочат:

а) за получаването на кондиционен концентрат от изследвания материал е необходимо прилагането на комбинация от методи за обогатяване;

б) преди прилагането на методи за обогатяване е необходимо досмилане на материала, като максималната едрина след смилане трябва да бъде 40 - 45 μm .

Направените анализи на полиградиентния железен материал са от съществено значение за избора на ефективни методи за неговото обогатяване и повишаване на технико-икономическите му показатели.

Литература

- Вълчев, И. И., К. А. Санкева, М. М. Табакова, И. Б. Черкезов. *Металургия на чугуна*. С., Техника, 1975. -4 с., -13 с.
- Дамьянов, Ж. Минераложка оценка на продуктите от полиградиентна магнитна сепарация на руди от

находище „Кремиковци“. - *Минно дело и геология*, 5, 1992. -23-28.

Дракалийски, Х. Д., Ц. П. Цанев. *Металургия на чугуна*. С., Съвместно издание на „Техника“ ЕООД и „Кремиковци“ АД, 1998. -17-18 с., -23 с.

Канурков, Г. К. *Железно-рудните находища в България*. С., Техника, 1988. -143 с.

Клисуранов, Г. С., И. М. Иванов, В. М. Антонов. Изследване на магнитните и сепарационни свойства на кремиковски шлам. – *Сборник от Юбилейна научна конференция „25 години ВМГИ“*, Варна, 1978. -343 с.

Радев, Ю. Обезпеченост на световната икономика с минерални ресурси. – *Геология и минерални ресурси*, 1-2, 2015. -29-31.

Благодарност

Работата е изготвена с финансовата подкрепа на средствата по Наредба № 9, договор ФК-014/2015. Авторът изказва благодарност на проф. д-р Страшимиров за оказаното съдействие при минераложките изследвания.

Статията е рецензирана от проф. М. Панайотова и препоръчана за публикуване от кат. „Химия“.

АДСОРБЦИЯ НА МАНГАН В СТАТИЧНИ И ДИНАМИЧНИ УСЛОВИЯ – ФАКТОРИ ОКАЗВАЩИ ВЛИЯНИЕ ВЪРХУ СОРБЦИОННИТЕ ПРОЦЕСИ

Невена Кехайова

Филиал - Кърджали на Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски” – София, 6600 Кърджали, n.kehayova@abv.bg

РЕЗЮМЕ. Манганът е един от елементите с широко разпространение в природата. Наличието на манган във високи концентрации в отпадъчни води може да доведе до сериозни последици за човешкото здраве и за околната среда. Окислителните процеси са най-простите и ефикасни методи за пречистване на води, съдържащи манганови йони. В алкална среда е възможно манганът да се утаи в карбонатна форма, която в присъствие на кислород може да се окисли до MnO_2 . Манганът и желязото обикновено се срещат заедно в екосистемата, тъй като имат сходен път на трансформация. Химичните методи за третиране на води, съдържащи манган, изискват използването на скъпи реагенти. В практиката се прилагат редица методи за третиране на води, замърсени с йони на тежките метали, като химично утаяване, йонен обмен, мембранно разделяне и адсорбция. Йонообменните и адсорбционни процеси и използването на природни зеолити като сорбенти имат предимство при отстраняване на замърсители дори при относително ниски концентрации, в сравнение с други химични и биологични процеси. Природните зеолити (клиноптилолити) са едни от перспективните естествени сорбционни материали, намиращи все по-голямо приложение при третиране на води, замърсени с йони на тежки метали. Уникалността им се състои във високата селективност към катиони. В настоящия доклад е направен преглед на основните фактори и условия, които влияят върху сорбционните процеси за имобилизацията на йони на тежките метали от природни зеолити (клиноптилолити) при статични и динамични условия. Разгледано е влиянието на някои основни параметри, като начална концентрация на металния йон, състав на течната фаза, размер на частиците, маса и вид на използвания сорбент. Разгледано е влиянието на температурата и киселинността на разтвора, както и наличието на конкурентни йони в разтвора върху процеса адсорбция. От направените проучвания стана ясно, че типът на адсорбата, рН на разтвора, концентрацията на металния йон, размерът на частиците и видът на сорбента, обикновено са най-срещаните параметри, които влияят върху адсорбцията. В някои случаи наличието на други йони във водния разтвор води до неблагоприятно въздействие върху имобилизацията на метални йони.

Ключови думи: адсорбция, тежки метали, манган, зеолит (клиноптилолит)

MANGANESE ADSORPTION UNDER STATIC AND DYNAMIC CONDITIONS – FACTORS IMPACTING SORPTION PROCESSES

Невена Кехайова

University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”, Branch of Kardzhali, 6600 Kardzhali, n.kehayova@abv.bg

ABSTRACT. Manganese is an element widely distributed in nature. The presence of manganese in high concentrations in wastewater can cause serious consequences for human health and the environment. Oxidation processes are the simplest and most effective methods for the treatment of water containing manganese ions. Manganese precipitation in the carbonate form is possible in basic conditions; in presence of oxygen manganese may be oxidized to MnO_2 . Manganese and iron are typically found together in the ecosystem because they have a similar way of transformation. The chemical methods for the treatment of water containing manganese require the use of expensive reagents. Several methods for treatment of water contaminated with heavy metal ions are applied in practice, such as chemical precipitation, ion exchange, membrane separation and adsorption. Ion-exchange and adsorption processes and the use of natural zeolites as sorbents have an advantage in the removal of pollutants even at relatively low concentrations compared to other chemical and biological processes. Natural zeolites (clinoptilolite) are a promising natural sorption materials finding an increasing use in the treatment of water polluted with heavy metal ions. Their uniqueness consists in their high selectivity for cations. This paper represents a review of the main factors and conditions impacting the sorption processes for immobilization of heavy metal ions by natural zeolites (clinoptilolite) under static and dynamic conditions. The paper discusses the impact of some basic parameters, such as initial metal concentration, composition of the liquid phase, grain size, mass and type of the sorbent used. The influence of temperature and acidity of the solution and the presence of competing ions into the solution on the adsorption process are also discussed. From reviewed studies it became apparent that the type of the adsorbate, pH of the solution, the metal concentration, grain size and the type of sorbent are generally the most occurring parameters that influence the adsorption. In some cases, the presence of other ions in the aqueous solution has an adverse impact on the immobilization of metal ions.

Key words: adsorption, heavy metals, manganese, zeolite (clinoptilolite)

Въведение

Повечето йони на тежките метали, като Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и др. са силно токсични и не са биоразградими (Moreno et al., 2001; Sprynskyy et al., 2006; Bailey et al., 1999), което налага тяхното отстраняване от замърсени води, за да отговарят на все по-строгите стандарти за качеството на околната среда.

Манганът е един от елементите с най-голямо разпространение в природата. Двувалентният манган е добре разтворим във водни разтвори при ниско рН, т.е. в кисела среда, което го прави много подвижен и нараства възможността му за миграция в дренажните води. Манганът е елемент, който въпреки променливата си валентност при окислителни трансформации, не отделя енергия, която може да поддържа автотрофен метаболизъм. Микроорганизмите, които могат да окисляват двувалентното

желязо чрез прекисен механизъм, обикновено могат да окисляват и манган (Ангелов, 2009).

Конвенционалните методи за отстраняване на манганови йони от отпадъчни води обикновено изискват използването на силни окислителни като калиев перманганат, хлор, озон и др. Недостатък на тези методи е генерирането на други замърсители и токсични вещества в пречиштаната вода (Teng et al., 2001). Традиционното химично утаяване е най-икономичният метод, но неефективен за разредени разтвори. Йонообменът и обратната осмоза са ефективни методи, но с високи експлоатационни разходи (Teng et al., 2001).

Адсорбцията и йонообменът са най-често прилаганите и използвани методи при пречистване на води, замърсени с йони на тежките метали. Като сорбенти се използват сорбционни материали с висока специфична повърхност. Основната им характеристика е тяхната активност (поглъщателна способност или адсорбционен капацитет) (Асенов, 1977).

Природните зеолити (клиноптилолити) са едни от най-перспективните естествени сорбционни материали, намиращи все по-голямо приложение при третиране на води, замърсени с йони на тежките метали. Катионообменният им капацитет зависи от първоначалния катионен състав, тъй като не всички катионни в структурата му са достъпни за катионообмен (Langella et al., 2000).

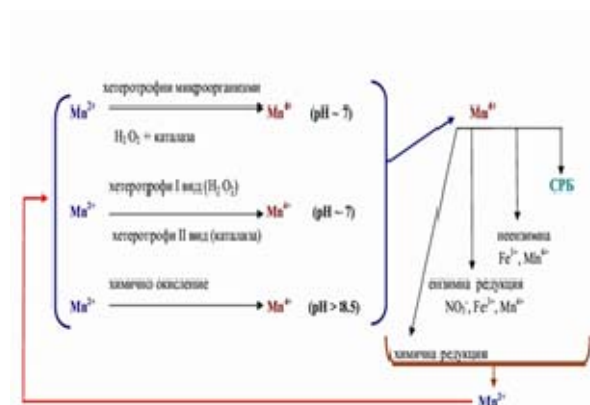
До момента много изследователска дейност е фокусирана върху кинетиката на сорбционните процеси, термодинамиката и факторите, оказващи влияние върху адсорбционните свойства, както и механизмите на понататъшното модифициране на сорбентите, с цел увеличаване на активността им и афинитета им към даден замърсител (Mumpton et al., 1977).

В настоящия доклад е направен кратък преглед на основните зависимости и фактори, оказващи влияние върху протичането на процеса адсорбция, като начална концентрация на металния йон, състав на течната фаза, рН на средата, температурата, размер на частиците и вид на използвания сорбент.

Биогеохимичен кръговрат на мангана

В природата Mn^{2+} се окислява до Mn^{4+} , като огромна част от трансформациите са биологични и се извършват от различни хетеротрофни микроорганизми. Фигура 1 представя биохимичния кръговрат на мангана в природата (Nealson, 1983). Хетеротрофните микроорганизми действат чрез прекисен механизъм, като при развитието си, за сметка на органичен субстрат, секретират водороден перексид (H_2O_2), който е силно токсичен за тях. За да се предпазят от токсичното действие на мангана, като защитен механизъм микроорганизмите секретират H_2O_2 и ензима каталаза. Едни микроорганизми могат сами да осъществяват този механизъм, а при други се наблюдава симбиоза от организми (единият секретира водороден перексид, а другият – каталаза). Mn^{4+} е слабо разтворим и

пада като утайка, което води до понижаване на съдържанието му в екосистемата.



Фиг. 1. Биогеохимичен кръговрат на мангана (Nealson, 1983)

Окислителните процеси са най-простите и ефикасни начини за пречистване на води, съдържащи манганови йони. Възможна е и хидроокисна преципитация на мангана, след като бъде окислен до 3 или 4 валентна форма. Тъй като $MnOOH$ е нестабилен, след време се окислява до по-стабилния пиролузит (MnO_2), върху чиято повърхност се адсорбира Mn^{2+} . В алкална среда е възможно манганът да се утаи в карбонатна форма, която в присъствие на кислород може да се окисли до MnO_2 (Ангелов, 2009).

Третиране на води, замърсени с манган чрез прилагането на различни сорбционни технологии

Модифицирани синтетични зеолити, получени от отпадъчна въглищна пепел (Moreno et al., 2005), са успешно прилагани за третиране на кисели руднични води. В потока на третираните води се установяват съдържания на Zn, Cu, Pb, Cd и Fe под 0,1 mg/l, като по отношение на мангана крайните достигнати концентрации са под 0,8 mg/l.

При други изследвания, като много подходящи за води, съдържащи Mn^{2+} и Cd^{2+} , се предлагат различни модифицирани естествени глинни (Bosco et al., 2006).

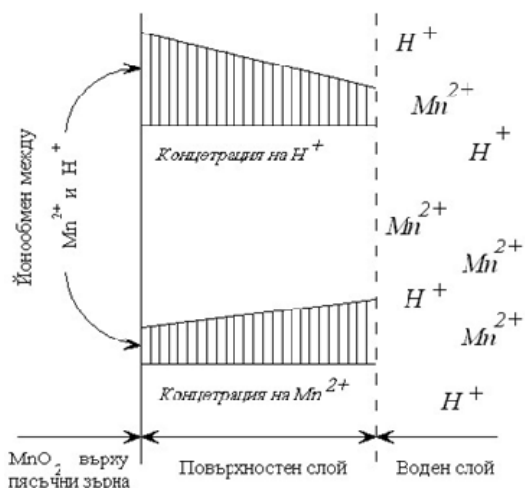
В практиката се прилагат основно две стандарти процедури за отстраняване на замърсители от отпадъчни води, използвайки зеолити като сорбенти - "Batch" процеси - в статични условия и колонни процеси.

При статични условия, адсорбентът се подава в отпадъчната вода в раздробен вид, след което се отделя от пречиштената вода чрез утаяване и филтриране. Тъй като адсорбентът губи своята адсорбционна способност е необходимо да се добавя нов в пречиштаната вода. При т.нар. "Batch" процеси се използва определено количество естествен (модифициран) зеолит, поставен в контакт със синтетичен разтвор или реалната проба от пречиштаната вода за определено време. Този тип процеси обикновено се провеждат при постоянна температура и хидродинамични условия. Пълното отстраняване на тежки метали изисква по-голяма продължителност на третиране и по-

висока доза сорбент (зеолит). Максималното задържане на метали обикновено се постига в началното на процеса, при рН на суспензията в неутралния диапазон (рН = 6-8) (Shoumkova, 2011). Установено е, че важни параметри в този случай са скоростта на разбъркване и времето на контакт твърда фаза/течност. По-дългото време на контакт води до повишаване алкалността на разтвора, което от своя страна улеснява остряването на метални йони (например за Mn^{2+} и Fe^{3+}) чрез утаяване като неразтворими хидрооксиди върху повърхността на зеолита. Йоните на тежките метали върху зеолитната повърхност могат да бъдат частично генерирани и рециклирани (Shoumkova, 2011).

При адсорбция в динамични условия замърсената вода преминава през филтър с адсорбиционен филтрационен материал. След определено време се намалява адсорбиционната способност на сорбента, като в пречистената вода се появява остатъчно замърсяване (Асенов, 1977). При прилагането на колонните процеси влияние върху динамиката на усвояване на метални катиони от зеолита, оказват главно фактори като температура, рН на разтвора, скоростта на потока, първоначалната концентрация на отстранявания метален йон, предварителната обработка на разтвора, както и наличието на конкуриращи йони в пречистващата вода. Свойствата на използвания адсорбент също оказват влияние, като размер на частиците, наличие на примеси и замърсявания в зеолитната проба.

Динамичното адсорбиционно автокаталитично обезманганяване е високо ефективен метод (Diem & Stumm, 1984), при който протичат няколко основни процеса като обменна адсорбция на Mn^{2+} с H^+ ; адсорбция на мангановите двувалентни комплексни съединения и автокаталитично окисляване на адсорбирания Mn^{2+} под действието на разтворения кислород. На фигура 2 е представена схема



Фиг. 2. Схематично представяне на концентрациите на Mn^{2+} и H^+ в граничния дифузионен слой около пясъчните зърна (Diem & Stumm, 1984)

на остатъчен манган във височина на филтърен слой при адсорбиционно филтриране чрез оманганен пясък. При обменната адсорбция мангановите и водородните катиони се движат в противоположна посока върху водната обвивка на зърната. Скоростта им на дифузия се определя

от градиента на концентрацията им в граничния воден слой. Непосредствено в обменната зона двата процеса са взаимосвързани (фиг.2). От значение е съотношението между мангановите и водородните катиони, свободната повърхност на мангановия оксид, както и обменното количество на мангана и водорода за единица време на единица повърхност (Ангелов, 2009).

Основни параметри, влияещи при протичането на процеса адсорбция

Адсорбиционният капацитет на сорбента и кинетиката на задържане от течната фаза зависи от няколко физико-химични фактора, свързани както със сорбента, така и с характеристиките на течната фаза, включително рН на разтвора, първоначалната концентрация на металния йон в разтвора, наличието на други катиони, йонна сила, температура, типа на течната фаза, вида на минерала, размер на частиците му, предварителната обработка и скоростта на разбъркване.

Първоначална концентрация на металния йон

Началната концентрация на металните йони в течната фаза оказва значително влияние върху протичането на процеса на адсорбция. В повечето случаи увеличаването на първоначалната концентрация води до нарастване на количеството адсорбиран метал за единица маса от адсорбента (Coruh and Ergun, 2009; Erdem et al., 2009; Ijagbemi et al., 2009).

Редица изследвания документират влиянието на първоначалната концентрация на метални йони върху имобилизацията на различни йони на тежките метали, с използването на зеолити (клиноптилолити) от различни находища (Shoumkova, 2011).

Установено е, че увеличаването на първоначалната концентрация на Ni^{2+} йони води до повишаване равновесната концентрация в твърдата фаза за естествен и химически третиран клиноптилолит, като същевременно се намалява ефективността на отстраняване (Coruh and Ergun, 2009).

Проведено е изследване за имобилизацията на манганови йони от природен зеолит (клиноптилолит) в синтетичен разтвор, съдържащ йони на Mn^{2+} в концентрации 10, 25, 50, 75 и 100 mg/l. При начална концентрация на Mn^{2+} - 10 mg/l и при стойности на рН 3.0, 5.0 и 7.0 след 180 min бяха отчетени съответно 96.2, 97.6 и 99% адсорбирани йони на мангана. При начална концентрация на манган - 100 mg/l за същия период от време тези стойности са по-ниски, съответно 84, 88 и 91 %. Беше установено, че ефективността на отстраняване на манган от третираните разтвори е най-висока от 97% до 99% при пречистването на води, съдържащи йони на Mn^{2+} в концентрации 10 и 25 mg/l.

Друго изследване относно адсорбцията на Zn^{2+} йони от природен зеолит показва, че ефективността на адсорбция се понижава с повишаване на концентрацията на металния йон (Erdem et al., 2009).

Състав на течната среда

Проучването на адсорбцията на метални йони от различни сорбенти във водни разтвори би могло да не отразява истинското поведение на сорбента при сложни течности, които се третират. Това означава, че адсорбцията трябва да се оценява в течността, където действително се извършва процес на адсорбция (Vieira dos Santos, 2007).

При наличието на лиганди, например, в пречистваната вода, ефективността на адсорбента е по-ниска, което би могло да се дължи на конкуренцията между лигандите и металните йони за свободните места на повърхността на адсорбента (Yang et al., 2009; Langella et al., 2009). Това води до намаляване на концентрацията на разтворимия метален катион, достъпен за адсорбиране от използвания адсорбент.

pH на средата

Киселинността на средата, измервана чрез pH на разтвора, оказва значително влияние върху степента на йонизация, поведението на металния йон и свойствата на повърхността на сорбента (Dimirkou, 2007; Lin and Yang, 2002; Ansari et al., 2011).

pH на средата е един от най-важните параметри, влияещи върху степента на дисоциация (Yang, 1999). Различните видове йони на тежките метали, доминиращи във водния разтвор при различно pH, се различават по своя заряд и възможността да бъдат адсорбирани от сорбента. Активността (действието) на функционалните групи на адсорбента е силно повлияна от pH на разтвора.

В алкална среда разтворимостта на металните йони намалява, позволявайки да се получи утаяване, което може да усложни сорбционните процеси (Vijayaraghavan, 2008). Ето защо е важно, когато се изследва поведението на даден адсорбент при високи стойности на pH да се определи концентрацията на разтворения метал преди добавянето на адсорбента (Malamis and Katsou, 2013).

При лабораторно изследване върху имобилизацията на Mn^{2+} от естествен чилийски зеолит е установено, че алкалността на разтвора влияе значително върху скоростта на адсорбция на Mn^{2+} , като най-добри резултати за имобилизация се получават при pH 6-6.8 (Taffarel and Rubio, 2009). Получените кинетични и термодинамични данни показват, че имобилизацията на Mn^{2+} върху повърхността на зеолита е в резултат от няколко реакции, като йонообмен, хемисорбция и адсорбция. Максималният адсорбционен капацитет на Mn^{2+} йони във воден разтвор е 1.12 meq/g (Taffarel and Rubio, 2009).

Установено е, че най-голям капацитет на имобилизация на Ni^{2+} от естествен и модифициран зеолит (клиноптилолит) се наблюдава в границите на pH от 7.0 до 8.0, процентът на адсорбция е също по-висок и стабилен при pH от 4.0 до 6.0 (Coruh and Ergun, 2009).

Температура

Температурата е пряко свързана с кинетичната енергия на металните йони в разтвора. Вследствие на повишаването ѝ, се увеличава скоростта на дифузия на

сорбата (Malamis and Katsou, 2013) и кинетичната енергия, което от своя страна улеснява достъпа на метални йони (Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+}) до активните адсорбционни места (Goyal et al., 2003). Повишаването на повърхностната активност на сорбента, води до по-висок афинитет към задържането на металните йони (Goyal et al., 2003).

Според изследване на (Rajic et al., 2010) при остраняването на Ni^{2+} и Zn^{2+} йони от отпадъчна вода, с използването на природен зеолитен туф, повишаването на температурата от 25°C до 65 °C води до почти три пъти увеличаване на адсорбцията, т.е процесът е ендотермичен и спонтанен. Това би могло да се дължи на нарастването на активните места, поради промяната в размера на порите и повишената скорост на дифузия (Rajic et al., 2010). В друго проучване относно имобилизацията на манганови йони от сръбски модифициран зеолит (клиноптилолит) се установява, че максималната адсорбция на Mn^{2+} се постига при pH=6.0 (Rajic et al., 2009).

Размер на частиците и вида на сорбента

Частиците с по-малък диаметър се характеризират с голяма специфична повърхност, като така се повишава капацитетът на адсорбция и за по-кратко време се достига до равновесие в системата твърдо/течно. Намаляването на размера на частиците се очаква да благоприятства кинетиката на адсорбция (Malamis and Katsou, 2013).

Изследването, например, по отношение имобилизацията на Ni^{2+} от водни разтвори показва, че химическата обработка на естествен зеолит с HCl и NaCl повишава адсорбционния му капацитет. Третирването със солна киселина и натриев хлорид може да премахне финните прахови частици от повърхността на клиноптилолита като порите в кристалната му структура стават достъпни за обмен с металните йони. Капацитетът на адсорбция е значително повлиян от промяната на pH, в резултат от алкална и киселинна обработка на природния зеолит (Coruh and Ergun, 2009).

При изследване кинетиката и термодинамика на отстраняване на Ni^{2+} , Cd^{2+} и Cu^{2+} йони с използването на третиран зеолит (клиноптилолит) с NaOH, NaCl и CH_3COONa се установява, че значително се увеличава имобилизацията на Ni^{2+} , Cd^{2+} и Cu^{2+} йони от водни разтвори, докато третирването със солна киселина има отрицателен ефект върху процеса (Panayotova, 2001a; Panayotova and Panayotov, 2001b).

Съотношение "маса на адсорбента / обем течност"

Масата на адсорбента във водния разтвор също оказва влияние върху протичането на адсорбцията, тъй като тя определя наличието на активните места. Повишаването на количеството на твърдата фаза води до увеличаване на специфичната повърхност на адсорбента, което от своя страна води до нарастване броя на свързващите места за същия обем на течността, като така се увеличава и количеството на отстраняваните метални йони (Esposito et al., 2001). Вследствие на това обаче количеството адсорбиран метал за единица маса намалява.

Взаимодействията между минералните частици са от особено важно значение, когато масата на адсорбента в

течната фаза е по-голяма и може да доведе до блокиране на някои адсорбционни места, намалявайки ефективността на адсорбция (Sen et al., 2011).

В случаи на ниски съотношения твърда фаза / течност, металните йони във водния разтвор не се адсорбират само върху повърхността на сорбента, но проникват и във вътрешността му. Поради това, въпреки че броят на адсорбционните места на единица маса от адсорбент, следва да останат постоянни, независимо от масата на адсорбента, с увеличаването на размера на адсорбента в даден обем воден разтвор се намалява броят на наличните адсорбционни места за единица маса адсорбент, намалявайки специфичната повърхност на сорбента (Gupta et al., 2006).

Наличие на конкурентни йони във водния разтвор

Намаляването на ефективността на сорбента зависи от неговата селективност и афинитет към съответния йон, в сравнение с конкурентните йони, както и от йонните свойства и съответната концентрация за всеки йон (Malamis and Katsou, 2013).

Показателите, оказващи влияние върху ефективността на адсорбента са свързани с характеристиките на сорбента, свойствата на металните йони и характеристиките на течната среда (Yang et al., 1999).

Металните йони, които имат по-малък хидратен йонен радиус по-лесно достигат до минералната повърхност и се разпространяват (дифузират) по-лесно вътре в порите на сорбента. От друга страна, наличието на йони с по-голям йонен радиус, води до по-бързо насищане на адсорбционните места в кристалната решетка на адсорбента (Malamis and Katsou, 2013).

Първоначалната концентрация на конкурентните катиони в течната фаза също влияе върху адсорбцията на йони на тежките метали. Наличието на метали с по-висока първоначална концентрация във водния разтвор обикновено е съпроводено от по-висока адсорбция, поради конкурентните си предимства в сравнение с други метали, които присъстват в разтвора. Други фактори, оказващи влияние върху конкурентната адсорбция са валентността, енергията на хидратация, йонният потенциал, параметри, които могат да определят реда на селективност на сорбента към имобилизацията на йони на тежките метали (Malamis and Katsou, 2013).

При изследване адсорбцията на клиноптилолит относно имобилизацията на Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Mn^{2+} йони от кисели руднични води (Motsi et al., 2009) е установено приблизително 80%, 95% и 99% адсорбиране на съответно Mn^{2+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} йони от еднокомпонентни разтвори. Само адсорбцията на Fe^{3+} йони не се повлиява от наличието на конкурентни йони във водния разтвор, което се дължи може би на механизма му на утаяване при пречистването (Motsi et al., 2009). Наличието на други катиони във водния разтвор в някои случаи оказват отрицателно влияние върху протичането на процеса на адсорбция (Wang et al., 2006).

Предидни изследвания показват незначително влияние на Ca^{2+} и Mg^{2+} йони при задържането на Cu^{2+} (Panayotova, 2001a), но присъствието на Ca^{2+} в концентрации, равни или по-високи от концентрацията на Zn^{2+} намалява извличането на Zn^{2+} от отпадъчните води (Panayotova and Panayotov, 2001b). Присъствието на тези конкурентни йони (Ca^{2+} и Mg^{2+} йони) намалява значително усвояването на Cd^{2+} от отпадъчни води (Panayotova, 2000).

Заклучение

Прилагането на адсорбцията като метод за третиране на води, замърсени с йони на тежки метали, е разгледано от редица автори. В литературата се споменават редица проучвания, относно въздействието на някои параметри върху процеса на адсорбция и влиянието им върху адсорбционния капацитет на използвания сорбент.

От разгледаните проучвания и анализи, се вижда, че типът на адсорбата, киселинността на средата (pH на разтвора), концентрацията на металния йон, размерът на частиците и видът на адсорбента, обикновено са най-срещаните параметри, които влияят върху протичането на процеса адсорбция. Температурата на системите също оказва значително влияние върху адсорбционния ефект.

Типът и видът на адсорбента оказват влияние върху осъществяването на процеса адсорбция и задържането на метални йони от водни разтвори. Обикновено химичната и/или термична обработка на сорбционния материал, води до повишаване на адсорбционния капацитет, а в някои случаи може да се наблюдава и обратното.

Наличието на други катиони във водния разтвор в някои случаи оказват отрицателно влияние върху протичането на процеса на адсорбция.

Благодарности:

Работата е изготвена с финансовата подкрепа на Ф „НИ“ – договори по Наредба № 10, договор ФК-014/2015.

Литература

- Ангелов, А., Дисертация - *Пречистване на руднични води от манган чрез скални филтри*, 2009, с.16-20.
- Асенов, А., Кънчев, А., Данчев, Р., Дядовски, И. *Просеци и съоръжения за пречистване на отпадъчни води*, 1977.с. 150-151, 1977,с. 328-336.
- Ansari, M.I., F. Masood, A. Malik, *Bacterial biosorption: a technique for remediation of heavy metals in microbes and microbial technology*, Agricultural Environmental Applications, Springer, New York, 2011.
- Bailey, J. Trudy, T.J. Olin, M.R. Bricka, D.D. Adrian *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*.
- Bosco S. M., Jimenez, R. S. and Carvalho, W.A., 2006. *Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays*, *Adsorption* 12:133–146.
- Coruh, S., O.N. Ergun, *Ni²⁺ removal from aqueous solutions using conditioned clinoptilolites: kinetic and isotherm studies*, *Environ. Prog. Sustain. Energy* 28 (2009) 162-172.

- Diem, D. and Stumm W., 1984. *Is dissolved manganese (+2) ion being oxidized by oxygen in the absence of manganese bacteria or surface catalysts*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 1571-1573.
- Dimirkou, A. *Uptake of Zn²⁺ ions by a fully iron-exchanged clinoptilolite. Case study of heavily contaminated drinking water samples*, *Water Res.* 41 (2007) 2763-2773.
- Erdem, B., A. Ozcan, O. Gok, A.S. Ozcan, *Immobilization of 2,2'-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions*, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 418-426.
- Esposito, A., F. Pagnanelli, F. Veglio, *pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems*, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 307-313.
- Goyal, N., S.C. Jain, U.C. Banerjee, *Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals*, *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) 311-319.
- Gupta, S.S., K.G. Bhattacharyya, *Adsorption of Ni(II) on clays*, *J. Colloid Interface Sci.* 295 (2006) 21-32
- Ijagbemi, C.O., M.-H. Baek, D.-S. Kim, *Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions*, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 538-546.
- Langella, A., M. Pansini, P. Cappelletti, B. De Gennaro, M. De Gennaro, C. Colella, *NH₄⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ exchange for Na⁺ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy*, *Micropor. Mesopor. Mater.* 37 (2000) 337
- Lin, C.Y., D.H. Yang, *Removal of pollutants from wastewater by coal bottom ash*, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 37 (2002) 1509-1522.343.
- Malamis, S., Katsou, E., *A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms*, *Journal of Hazardous Materials* 252-253, 2013: p.1-416.
- Moreno, N., Xavier Querol, Carles Ayora, *Utilization of zeolites synthesised from coal fly ash for the purification of Acid Mine Waters*, 2001.
- Motsi, T.; Rowson, N. A.; Simmons, M. J. H. *Int. J. Miner. Process.* 2009, 92, 42-48.
- Nealson K.H. *The microbial manganese cycle*. In: Krumbein WE, ed. *Microbial geochemistry*. Oxford, Blackwell, 1983, p. 191 -221 Mumpston FA. *Natural Zeolites. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. F.A. Mumpston ed. Mineralogical Society of America Short Course Notes 1977;4:pp. 1-17.
- Panayotova M. *Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite*, *Waste Management* 21 (2001a) 671-676.
- Panayotova M., Panayotov V., *Kinetics and thermodynamics of uptake of zinc and lead by natural and modified zeolite*, *Proc. of 9th BMPC*, Eds. G. Önal, S. Atak, A. Güney, M. Çelik, A. Yüce, Istanbul, Turkey, 617-622, 2001b.
- Panayotova, M. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 2000, 35, 1591-1601.
- Rajic, N., D. Stojakovic, M. Jovanovic, N.Z. Logar, M. Mazaj, V. Kaucic, *Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite*, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1524-1532.
- Rajic, N.; Stojakovic, D.; Jevtic, S.; Logar, N. Z.; Kovac, J.; Kaucic, V. *J. Hazard. Mater.* 2009, 172, 1450-1457
- Sen, T.K., D. Gomez, *Adsorption of zinc (Zn²⁺) from aqueous solution on natural bentonite*, *Desalination* 267 (2011), p.286-294.
- Shoumkova, A., *Zeolites for water and wastewater treatment: An overview*, Australian Institute of High Energetic Materials – All rights reserved, (ABN: 68 126 426 917), 2011, p.10.
- Sprynskyy, M., B. Buszewski, A.P. Terzyk, J. Namiesnik, *Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite*, *Journal of Colloid and Interface Science* 304 (2006) 21-28.
- Taffarel, S. R.; Rubio, J. *Miner. Eng.* 2009, 22, 336-343.
- Teng et al., 2001 Z. Teng, J. Yuan Huang, K. Fujita, *Manganese removal by hollow fiber micro-filter. Membrane separation for drinking water* *Desalination*, 139,(1-3)(2001), pp. 411-418.
- Vieira dos Santos, A.C., J.C. Masini, *Evaluating the removal of Cd(II) Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite*, *Appl. Clay Sci.* 37 (2007) 167-174.
- Vijayaraghavan, K., Y.-S. Yun, *Bacterial biosorbents and biosorption*, *Biotechnol. Adv.* 26 (2008) 266-291.
- Wang, J., C. Chen, *Biosorption of heavy metals by Saccharomyces cerevisiae: a review*, *Biotechnol. Adv.* 24 (2006) 427-451.
- Yang, J., B. Volesky, *Modeling the uranium-proton ion exchange in biosorption*, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 4079-085.

Статията е рецензирана от проф. Маринела Панайотова и препоръчана за публикуване от кат. „Химия“.

IMPACT OF DIFFERENT TYPES OF SEPARATORS ON THE EFFICIENCY OF A DUAL-CHAMBERED MFC

Katerina Nikolova, Anatoliy Angelov, Svetlana Bratkova, Ani Stefanova

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", Department of Engineering Geoecology, Sofia

ABSTRACT. Microbial fuel cells are an ecofriendly modern technology for production of energy from alternative sources. They provide an opportunity of wastewater or wastes treatment with a simultaneous electricity generation. For the purposes of the present study there was designed an U-shaped two-chambered microbial fuel cell, based on the process of dissimilative microbial sulfate reduction, whereby there was no necessity of mediator addition in the anodic chamber. Graphite electrodes with equal surface areas were used and as a catholyte - a buffered solution of $K_3[Fe(CN)_6]$ with pH 7. Numerous laboratory experiments were carried out with variants of classic salt bridges and recently preferred cation exchange membranes in order to establish the influence of the type of the separator between the two sections, the cathodic and the anodic, on the efficiency of microbial fuel cell. The electrochemical behavior of the fuel element was observed with each one of the separators designs.

Key words: Microbial Fuel Cell, Wastewater Treatment, Alternative energy

ВЛИЯНИЕ НА РАЗЛИЧНИ ВИДОВЕ СЕПАРАТОРИ ВЪРХУ ЕФЕКТИВНОСТТА НА ДВУКАМЕРНА МИКРОБНА ГОРИВНА КЛЕТКА

Катерина Николова, Анатолий Ангелов, Светлана Браткова, Ани Стефанова

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", катедра "Инженерна геоекология", София

РЕЗЮМЕ: Микробните горивни клетки представляват модерна екологощаща технология за добив на енергия от алтернативни източници. Те дават възможност за третиране на отпадъци или отпадъчни води едновременно с производство на електрическа енергия. За целите на настоящето изследване е конструирана е U-образна двукамерна микробна горивна клетка, базирана на процеса на дисимилативна микробна сулфат редукция, при което отпада необходимостта от добавяне на медиатор в анодната област. Използвани са графитени електроди с еднаква повърхност и буфериран разтвор на $K_3[Fe(CN)_6]$ с pH 7 като католит. Проведени бяха редица лабораторни опити с варианти на класически соли мостове и предпочитани напоследък катион-обменни мембрани с цел установяване на влиянието на вида на сепаратора между двете секции, катодната и анодната, върху ефективността на микробната горивна клетка. Електрохимичното поведение на горивния елемент е проследено при всеки един дизайн на сепаратора.

Ключови думи: Микробна горивна клетка, пречистване на отпадъчни води, алтернативна енергия

Introduction

Due to the expanding lack of infinite oil and gas reserves there is a severe need of renewable sources of energy. Among the appropriate and well-known alternatives to fossil fuels, such as wind, hydropower, solar energy and biofuels, in the last century (especially last two decades) the scientists have stared and on the microbial fuel elements as a potential for wastewater treatment with electricity production (Wang et al., 2012).

Microbial fuel cells (MFCs) are devices that allow to produce an electric current from the microbial vital activity. MFCs ordinarily consist of two compartments, anodic and cathodic, separated by a membrane, permeable to protons, but not to microbial cells, organic and inorganic compounds. The external circuit connects the anode to the cathode. The anodic chamber is usually fed continuously with fresh wastewater, that supplies the microorganisms with necessary nutrient substrates.

The sulfate-rich wastewaters are widespread around the world (Kosinska, 2009). They occur from mining and industrial processes, but also as a natural reaction. These effluents contain high concentrations of dissolved heavy metals, that can be lethal to the inhabitants of the ecosystems, if they are discharged untreated.

The MFCs based on the process of dissimilative sulfate reduction combine the removal of sulfates from wastewaters with power generation. Under anaerobic conditions the sulfate-reducing bacteria use sulfates as a terminal electron acceptors for the degradation of organic compounds and produce hydrogen sulfide (Angelov, 2012). The bioproducted H_2S serves as a mediator and there is no need of adding another one.

The aim of the present study was to evaluate the type of the separator between the two sections, the cathodic and the anodic, on the efficiency of the fuel element. Numerous laboratory experiments were carried out with variants of classic salt bridges and recently preferred cation exchange membranes. The electrochemical behavior of the fuel element was observed with each one of the separator designs.

Materials and methods

Design of the laboratory scaled MFC

A dual-chambered U-shaped MFC was designed especially for the purpose of these experiments. This design allowed an easy replacement of the separator, a salt bridge (SB) or a membrane, between the two sections, the cathodic and the anodic (Figures 1 and 2).

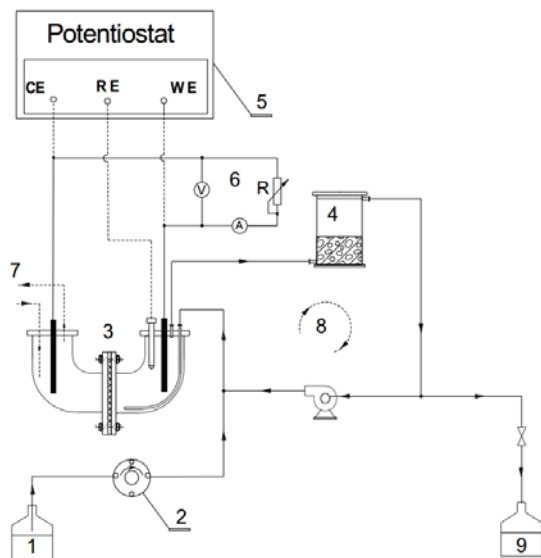


Fig. 1. Laboratory-scaled U-shaped MFC, based on the process of MDSR
1 - Feeding tank, 2 - Dosing peristaltic pump, 3 - MFC, 4 - Buffer tank, 5 - Potentiostat, 6 - Load circuit, 7 - Air, 8 - Recirculating pump, 9 - Collector tank.

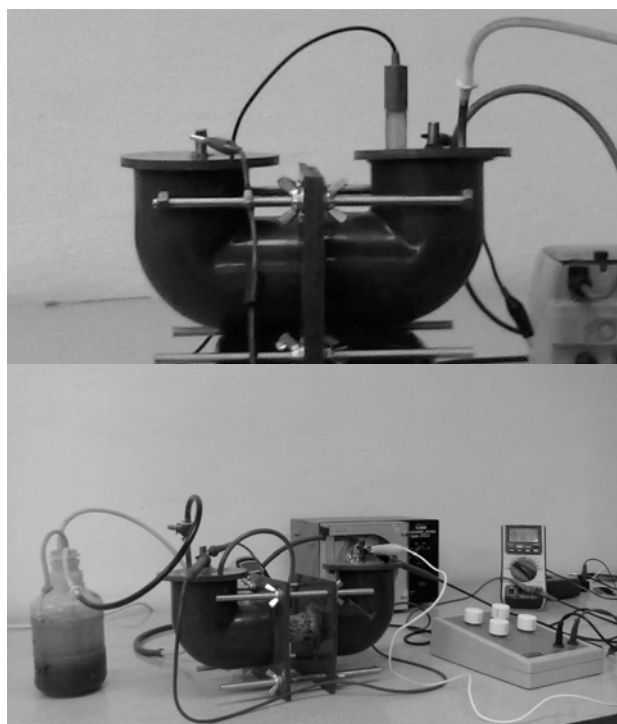


Fig. 2. Two operational modes of the U-shaped MFC, based on the process of MDSR
MFC with a membrane (up), MFC with a salt bridge (down)

The volume of the anodic and cathodic chambers of the MFC itself were of 0.48 dm³. The volume of anodic section together with the buffer tank was 1.2 dm³. As electrodes were used

graphite rods with a diameter of 8 mm and a length of 9 cm. To separate the two compartments were used different types of separators (Table 1).

Table 1.

Different variants of separators used for different operational modes of the MFC

| Variant | Type of separator | Description of the type (composition) of separator |
|---------|-------------------|--|
| 1 | Salt bridge | 10 % of agar-agar |
| 2 | Salt bridge | 10 % of agar-agar, 1 M KCl |
| 3 | Salt bridge | 10 % of agar-agar, 3 M KCl |
| 4 | Salt bridge | 10 % of agar-agar, 5 M KCl |
| 5 | Salt bridge | 10 % of agar-agar, 1 M NaCl |
| 6 | Salt bridge | 10 % of agar-agar, 3 M NaCl |
| 7 | Salt bridge | 10 % of agar-agar, 5 M NaCl |
| 8 | Salt bridge | 10 % of agar-agar, 3 M NaCl, 3% graphite powder |
| 9 | Membrane | CMI-7000S, cation exchange, Membrane International Inc |
| 10 | Membrane | CMI-7000S, covered with a film of Nafion 274704, Sigma-Aldrich |
| 11 | Membrane | Nylon membrane, 0,45 μm, covered with a film of Nafion 274704, Sigma-Aldrich |

The salt bridges consisted of PVC pipe (diameter - 25 mm, length - 65 mm) filled with electrolyte (KCl or NaCl) and gelled with agar-agar to prevent mixing of anolyte with catholyte. The three types of membranes are also given in Table 1. Each one of them had an area of 0.0012 m².

Almost half of the volume of the buffer tank to the anodic chamber was filled up with 0.3 kg modified zeolite with elemental composition as follows: 67.96% SiO₂, 11.23% Al₂O₃, 0.83% Fe₂O₃, 2.85% K₂O, 0.74% Na₂O, 3.01 CaO, 0.06% MgO, 0.90 TiO₂. The zeolite was saturated with NH₄Cl and KH₂PO₄, because these biogenic elements were important for the achievement of high sulfate-reduction rates. The fraction size was 2.5–5.0 mm and the particles were used as a carrier of the electroactive sulfate-reducing biofilm. Cation exchange capacity and the exchanged ions in meq/100 g were respectively: 112.75, K⁺ - 33.88, Na⁺ - 21.01, Ca²⁺ - 63.48, Mg²⁺ - 2.68. Thus, the reported U-shaped MFC design formed two zones: anodic one, where electroactive biofilm on zeolite derived electrons from organic substrates and produced H₂S and cathodic one, where the oxygen was the terminal electrons acceptor and reacted with the released protons.

The anodic chamber was inoculated with 50 ml mixed culture of sulfate-reducing bacteria. Then, MFC was feeding continuously with culture medium after biofilm formation. The adherence of the biofilm on the carrier took nearly 3 months. The formation of active biofilm was carried out through periodic replacement of 50% of the liquid phase of MFC with fresh medium. Replacement of the liquid phase was performed after sulfate concentration reduced below 0.2 g/l. In the end of this period it was started continuous feeding of the anaerobic reactor with a modified culture medium of Postgate.

Each experiment with a different separator proceeded 24 h. At the end of the cycle the electrochemical behavior of the element was observed. Then the separator was replaced with

a new one. The ambient temperature was relatively constant - in the range of 21 – 22 °C.

The catholyte in the cathodic chamber was a solution of 100 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ in 67 mM phosphate buffer with pH 7.0. The final electron acceptor was oxygen in air, which in reduction together with the protons located in cathodic space, formed water. The operation of the MFC was implemented under open air mode for the cathodic chamber.

Cultivation of sulfate-reducing bacteria

During these series of laboratory investigations in the anodic area of the installation were treated solutions containing high concentrations of organic compounds and sulfates - synthetic solutions (media for sulfate-reducing bacteria). The culture medium for SRB contained in g/dm^3 : K_2HPO_4 - 0.5, NH_4Cl - 1.0, Na_2SO_4 , anhydrous - 2.0, $CaCl_2$ - 0.1, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ - 4.0, Na-lactate - 6.0, yeast extract - 0.25 and pH 6.5. The sulfates in the nutrient medium had a concentration of 3 g/dm^3 , thus the the proportion between organic carbon and the terminal electron acceptor was 0.67.

Analytical methods

Eh, pH and the potential in mV were measured in some certain points of laboratory installation. The same places were sampled for spectrophotometric determination of sulfates. Electric parameters of MFC were monitored with a portable digital multimeter Keithley Model-175. A precise potentiometer with maximum value of 13.5 k Ω was used for measurement of the external resistances. For the establishment of the system electrochemical behavior was used a potentiostat - ACM 3 connected to PC for reporting and analysis of the accumulated data.

Results and discussions

As Ramya Nair stated in his comparative study, 2013, the 10 % agarose salt bridge (SB) was showing maximum efficiency with a maximum power density. So for the preparation of salt bridges in this study it was chosen this concrete concentration.

The first aim was to investigate the feasibility of using agarose salt bridges for proton transport in Microbial Fuel Cells (MFC). The second aim was to compare the obtained results of classical salt bridges to these of the three design variants with widely used membranes. As the agarose salt bridges are not long resistant to the impact of the two fluids (catholyte and anolyte), the time for implementation of each experiment was specified to 24 h to prevent leakages of one of the liquids into the other.

The chemical composition of the feeding solution is given in Materials and Methods. The initial value of COD was 8.24 gO_2/l , of SO_4 – 3 g/l and pH was adjusted to 7.0. The averages of main operational parameters of the anolyte of MFC in the 24-th hour from the beginning of the experiments for all 11 variants are presented in Table 2.

Comparing the results obtained from the design variants of salt bridge, the highest value of power density was observed when using a SB with 3 M NaCl. This variant was chosen to be modified by adding an extra compound – graphite powder, 3%, to improve the proton transport in the MFC and thus – its efficiency.

Table 2.
MFC performance in the 24-th hour

| Parameter | Initial value | Average value (24 th hour) |
|------------------------|---------------|---------------------------------------|
| pH | 7.0 | 8.2 |
| Eh, mV | 277 | -250 |
| TDS, g/l | 6.42 | 5.2 |
| SO_4 , g/l | 3.08 | 1.49 |
| H_2S , g/l | 0.1 | 0.25 |
| COD, gO_2/l | 8.24 | 6.48 |
| OCV, mV | 354 | 678 |
| COD reducing rate, % | - | 21.3 |
| V_{SR} , $gSO_4/l.h$ | - | 0.088 |

Figure 3 shows the potentials dynamics at different resistances at the 11 different separator designs.

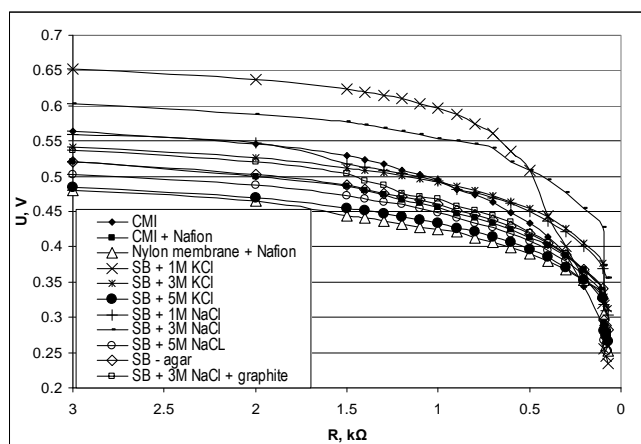


Fig. 3. Drop of potentials at different resistances under 11 different operational modes with different types of separators

At Figure 4 are presented the dynamics of power densities at different resistances at the 11 different separator designs.

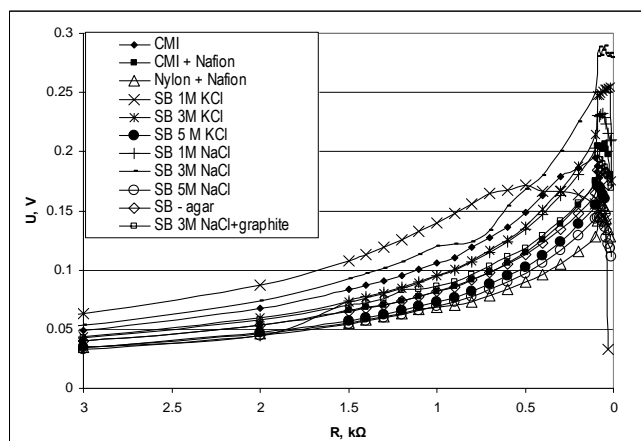


Fig. 4. Dynamics of power densities at different resistances under 11 different operational modes with different types of separators

The effects of different sodium chloride (potassium chloride) concentration on Potential (V) and power density (W/m^2) per graphite electrode surface area are presented in Figures 3 and 4. When salt concentration was increased from 1M to 3M the corresponding power densities increased and at the both variants – with KCl and NaCl. The best results were observed when using salt bridges with 3M KCl or 3M NaCl, as with the second one the power density attained to 0.289 W/m^2 .

Increasing the salt concentration facilitated the transfer of more protons from the anode to the cathodic chamber and it also reduced the activation loss. More than 3M salt in the SB had no major effect on the MFC performance, on the contrary, there is a drop in its efficiency.

These outcomes can be set against variants with membranes, especially with the preferred in previous investigations CMI-7000S. This membrane was cationexchange, not selectable to protons. It was possible to conduct variable cations and thus to influence the conductivity of the anolyte and respectively – the electrochemical performance of MFC. The same effect was observed at the variants with SB. The forming of thin film of Nafion on CMI-7000S led to slight increase of the electrochemical parameters of MFC. The maximal power density changed from 0.195 to 0.204 W/m².

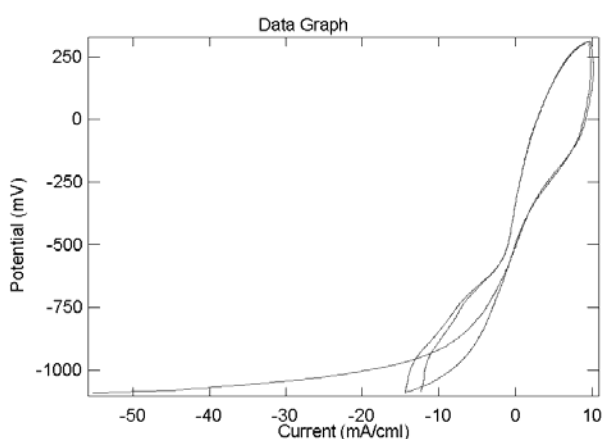


Fig. 5. Cyclic voltammetric characteristic of MFC with 3M NaCl salt bridge

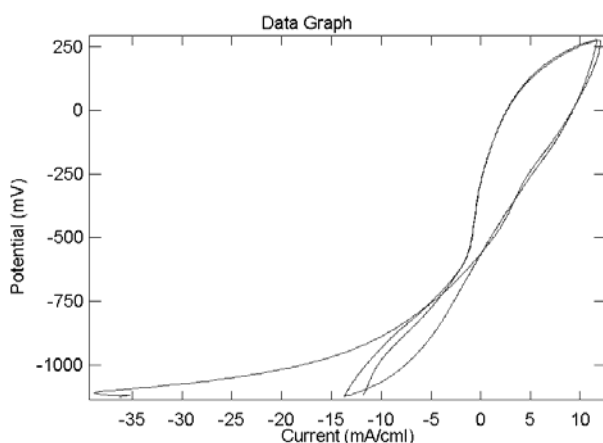


Fig. 6. Cyclic voltammetric characteristic of MFC with 3M NaCl salt bridge with added graphite powder

The addition of graphite powder to the composition of 3M NaCl SB had not a crucial impact. The values of monitored parameters remained in the same range, even the maximum power density decreased slightly in. For this reason subsequent experiments with added graphite to the other options were not carried out. However, there was observed an increase of 18% of the area of CVA at the modified variant of SB (Figures 5 and 6). This was probably due to the facilitated proton transport through the salt bridge.

Conclusions

This study investigated the type of separator affecting the performance of a specially designed dual chambered U-shaped MFC, based on the process of microbial dissimilative sulfate-reduction. The proton transport was implemented through agarose salt bridges with different molar concentrations of KCl and NaCl. Then this constructive element was replaced with more contemporary one – 3 different variants of exchangeable membranes. The increase of salt concentration in salt-agar bridge (to 3 molar concentration of NaCl or KCl) improved power production, because of the change in electroconductivity of the anolyte and the decrease of its internal resistance. The agarose salt bridges are not long resistant to liquids and although they are easily replaceable and not very expensive they are not convenient for long-term operation of MFC. The higher power production is short-term and does not fulfill their use.

References

- Angelov, A., Bratkova, S., Loukanov, A., Microbial fuel cell based on electroactive sulfate-reducing biofilm, *Energy Conversion and Management*, Vol.67, pp 283-286, 2013, ISSN: 0196-8904.
- Angelov, A., Loukanov, A., Bratkova S and Kraichev, E., 2012, Factors affecting of performance of microbial fuel cell for treatment of sulphate pollutants, *Universitaria Simpro*, Petrosani, Romania,, ISSN: 1842-4449.
- Harper, A., 2005, odour control strategies on the regional outfall sewer, 68-th, Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference, Schweppes Centre - Bendigo, 7 and 8 September, 2005.
- Johnson, D.B. and Hallberg, K.B., 2005, Acid mine drainage remediation options: a review, *Science of the Total Environment*, 338, 3-14
- Kosinska K, Miskiewicz T. Performance of an anaerobic bioreactor with biomass recycling, continuously removing COD and sulphate from industrial wastes. *Bioresour Technol* 2009;100:86–90.
- Nikolova, K., Angelov A., Bratkova, S. and Genova, P., 2013, Influence of various factors on the efficiency of MFC based on the process of microbial dissimilatory sulfate-reduction, "Confereng 2013", Tg-Jiu, Romania.
- Ramya Nair, Renganathan, K, Barathi, S., Venkatraman, K. Performance of salt-bridge microbial fuel cell at various agarose concentrations using hostel sewage waste as substrate, 2103, *International Journal of Advancements in Research & Technology*, Volume 2, Issue 5, ISSN 2 278-7763.
- Wang Z., Mei X., Ma J. and Wu Z., 2009, Recent advances in microbial fuel cells integrated with sludge treatment, *Chemical Engineering & Technology*, 2012, 35, № 10, 1733–1743.

The article has been reviewed by prof. Yoncho Pelovski and recommended for publication by department "Engineering geocology".

ПРЕПОРЪКИ ЗА ЗАЩИТА ОТ КОРОЗИЯ НА БЕТОННИ ПОВЪРХНОСТИ

Петя Генчева

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, p_gencheva@abv.bg

РЕЗЮМЕ. Изследвана е корозия на бетонни повърхности в цех за биологично третиране на храни с изтекъл срок на годност на територията на ОП "Столично предприятие за третиране на отпадъци". Определени са основните корозионно-действащи агенти от отделените флуиди. Биологичния отпадък се доставят в цех за биологично третиране, като временно се съхранява в бетонови клетки в цеха, непосредствено преди поставянето им в шредера за последващо смилане и анаеробна обработка. В следствие на сезоните температурни амплитуди, биологичното разлагане и последващите гнилостни процеси на отпадъците се отделя различни по състав и свойства флуиди, които проникват в микропукнатините на бетона и предизвикват корозия. Препоръчани са мерки за мониторинг на процеса на корозия и са предложени покрития за защита на повърхностите съобразени с условията на експлоатацията. Получените резултати и предоставената научно-приложна информация ще подпомогнат оптимизиране на процесите и ще доведат до удължаване времето на експлоатация.

Ключови думи: корозия, цимент, методи за борба с корозия

RECOMMENDATIONS FOR CORROSION PROTECTION OF CONCRETE SURFACES

Petya Gencheva

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, p_gencheva@abv.bg

ABSTRACT. Examined the corrosion of concrete surfaces in a industrial unit for biological treatment of food with expired of date within the „Municipal enterprise for waste treatment“. Defined are the main corrosion-active agents in separate fluids. Biological waste is delivered in a factory for biological treatment by temporarily stored in concrete area at the plant immediately before placing them in the shredder for subsequent grinding and anaerobic treatment. As a result of seasonal temperature amplitudes, biological decomposition and the subsequent decay of the waste is separated different in composition and properties of fluids which penetrate into the microcracks of the concrete and cause of corrosion. Measures have been recommended for monitoring the process of corrosion and coatings are proposed to protect surfaces comply with conditions of operation. The results provide scientific and applied information will help optimize processes and will extend the time of operation.

Key words: corrosion, concrete, methods to combat corrosion

Въведение

Бетонът е композитен строителен материал, получен в резултат от втвърдяването на смес от цимент, вода и пясък, едър добавъчен материал (трошен камък и речен чакъл), а в някои случаи химични и/или минерални добавки. Преди втвърдяването си материалът се нарича бетонова смес. Цимента е свързващо вещество, като масово използван в практиката е портландцимент. Класификацията и техническите изисквания към портландцимента са разгледани в БДС EN 197-1. Антикорозионният ефект върху армиращата стомана се определя от високата алкалност на бетона (pH 12-13,5). Тази високо алкална среда допринася за формирането на слой, който предпазва арматурата от корозия. С течение на времето бетонът се втвърдява и в него протича процес на карбонизация, при което конструкциите стават все по податливи на корозия.

В цеха за биологично третиране, преди обработка на биологичния отпадък, същия временно се съхранява в бетонни ниши фиг.1. В зависимост от вида и степента на настъпилите биологични промени в биологичния отпадък, от него се отделя инфилтрат, които се разлива по

бетонната повърхност и посредством наклони се отвежда до дренажните системи.



Фиг. 1 Бетонна ниша за временно съхранение на храни с изтекъл срок на годност.

Корозията на бетона Фиг.2. в цеха за биологично третиране на отпадъци е предизвикана от физични, химични и биологични фактори. Физическата корозия на бетона е предизвикана от сезоните температурни амплитуди, повишена влажност на въздуха и от механични увреждания (абразия), следствие от динамични често променящи се натоварвания при предвижване на

тежкотоварна техника в цеха. Температурните колебания предизвикват промяна в плътността и устойчивостта на бетона, едновременно с това агресивния флуид прониква в микропукнатините на бетонната повърхност и създават среда за бързо развиваща се корозия. Химичната и биологична корозия на бетона е следствие на агресивното действие на различни по състава си флуиди от биологичния отпадък (предимно храни с изтекъл срок на годност), чийто състав варира в широки граници. За точното определяне на причини на корозия е необходимо да се направи анализ на химичния състав на отделящия се инфилтрат, като и да се определи вида на бактериите в храните и взаимодействието им с бетона.



Фиг. 2. Бетонна повърхност в стадий на обща корозия.

Образуването на пукнатини създава възможност на инфилтратата да проникне надълбоко във вече повредена повърхност. Тези разрушения възпрепятстват доброто почистване на повърхностите, а с засилване на процеса на корозия ще затрудни придвижването и работата на машините и персонала в цеха.

Класификация на агресивната среда

Газова агресивна среда

Агресивната среда се обуславя от съдържанието, вида и концентрацията на агресивни газове, като въглероден и серен диоксид, сероводород, азотни окиси. Степента на агресивност на газовата среда зависи и от разтворимостта на газа, относителната влажност и температурата на средата. Характерно е, че всички указани агресивни газове при разтваряне във вода образуват киселини. Водата, в която се разтваря газа, може да бъде атмосферна или кондензна - образувана по повърхността, респективно в порите на материала. От нейното количество и от разтворимостта на газа се определя и концентрацията на киселината, вследствие на което армировката се депасивира и е склонна към корозия при $pH < 11.8$.

Течна агресивна среда

Течните агресивни среди са най-благоприятни за корозионните процеси, тъй като те настъпват при обменни реакции с наличието на течна фаза, която същевременно благоприятства процеса на разтваряне и извличане на разтворимите корозионни продукти. Агресивността на неорганичната течна среда спрямо бетона се определя от бикарбонатна алкалност, водороден показател (pH) на средата, съдържание на въглена киселина, амониеви соли, сулфати, алкални основи и сумарно съдържание от тях, публикувано от М. Панайотова (2007). Степента на агресивност на течните среди върху бетона зависи от вида и стойността на агресивния показател, от вида и плътността на бетона, от температурата, и от продължителността на въздействие.

Твърди агресивна среда

Степента на агресивност на твърди среди (соли, аерозоли, прах) при бетона зависи от техния вид, дисперсност, хигроскопичност, разтворимост във вода и от относителната влажност на въздуха. При равни други условия степента на агресивност нараства с увеличение на дисперсността, хигроскопичността, разтворимостта и относителната влажност на въздуха. Спрямо бетона агресивни са солите, съдържащи сулфати ($MgSO_4$, $FeSO_4$ и др.), хлориди ($NaCl$, $MgCl_2$ и др.), нитрати и нитрити ($NaNO_3$, $NaNO_2$), карбонати на алкални метали ($NaCO_3$, K_2CO_3), основите на натрия и калия ($NaOH$, KOH).

Гнилоствни процеси

Процес на разграждане на продукти под действието на гнилоствни микроорганизми, които са нормални обитатели на храносмилателната микрофлора, които биват аеробни и анаеробни, в зависимост от отношението им към кислорода. Важен фактор за настъпване на гниене има влажността. При стойности над 75% се подпомага размножаването, разпространението и проникването на микроорганизмите в отпадъка. Бактерии играят важна роля в биоразграждането и действат увреждащо на строителни материали *M. Diercks* и сътрудници (1991). Най-вероятното присъствие на *thiobacilli* бактерии е причина за появата на корозия на бетона, вследствие дейността на бактериите се отделят сярна киселина, която разгражда свързващия материал. Микроорганизмите са в състояние да метаболизират неорганични вещества като амоняк и NO от замърсяването на въздуха. Нитрифициращите организми, отделя азотна киселина вследствие на метаболитен процес и причиняват силна корозия.

С цел предприемане на адекватни мерки за защита е необходимо не само да се оцени видът на корозията, но и да определи степента на корозионното разрушаване чрез корозионните показатели.

Корозионни показатели

Величините, по които съдим за скоростта на корозия или за степента на корозионно разрушаване, се наричат корозионни показатели, като чрез тях се прави оценка и на корозионната устойчивост на материалите при определени условия на средата.

Корозионните показатели се разделят на две групи: качествени и количествени.

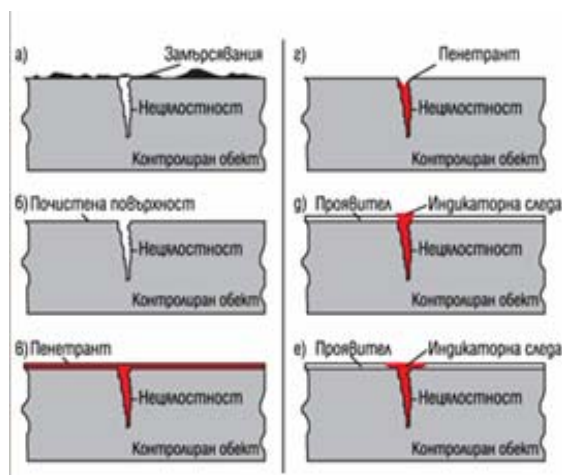
Качествените корозионни показатели са свързани с наблюдения на външния вид на обекта и/или за изменения в корозионната среда. Провеждат се визуални и/или микроскопски изследвания за установяване на характера на корозионното разрушаване (язви, петна, пукнатини, интеркристална корозия и т.н.). Може да се използват цветни индикатори за откриване на корозионни продукти и пукнатини. В случая за определяне наличието на пукнатини в бетонната повърхност се препоръчва мониторинг чрез пенетранти.

Количествените корозионни показатели като тегловен и дълбочинен в случая са неприложими.

Чрез пенетранти може да се определи и броят на корозионните поражения (язви, точки), възникнали за определено време на единица повърхност от бетона. Изследването не може да послужи за определяне на дълбочината, както е изследвано от Р. Касъров (2013).

Аерозолите за безразрушително изпитване (т.нар. пенетранти) се използват за идентифициране на пукнатини и един от успешно прилаганите безразрушителните методи за технологичен контрол фиг. 3. наречен е още капиларен метод.

Чрез него се откриват повърхностни и проходни нецялостности (дефекти) в различни обекти от метали и неметали. Особено ефективен е при технологичен контрол на заварени съединения и различни метални конструкции и съоръжения.



Фиг.3. Капиларен метод за безразрушителен контрол.

Широко се използва в практиката е цветният метод поради относително опростените изисквания за неговото приложение. Технологичен процес следва определен брой операции, показани на фиг. 3: почистване повърхността на контролирания обект (фиг. 3 б); нанасяне на проникващата (дифузна) течност – пенетрант (фиг. 3 в); почистване на контролираната повърхност от излишното количество пенетрант след определен период от време (фиг. 3 г); нанасяне на проявител върху изследваната повърхност (фиг. 3 д); оглед за наличие на индикации от повърхностни несъвършенства; регистриране на откритите индикации след определен период от време (фиг. 3 е).

Задължително е изследваните повърхнини да се подложат на механично или химично почистване от замърсявания, които значително могат да повлияят върху резултатите от изследването и контрола. Почистената повърхнина се покрива с пенетрант чрез обливане или напръскване, така че да бъде омокрана добре. Колкото е по-тънък слойт пенетрант, толкова по-пълно е това омокряне. Необходимо е да се определи времето за проникване в нецялостностите, което пряко зависи от температурата на изследвания обект. То е най-голямо при долната граница на приложимост на метода (10°C) и най-малко при горната граница – около 50 °C.

Като краен етап от капиларния метод е възможно документиране на резултатите чрез фотографски снимки или сваляне на отпечатък върху специални ленти. Резултатите могат да послужат за оценяване качеството на съответния обект и контрол на неговата експлоатационна пригодност.

Към основните предимства на метода могат да се изброят лесното му приложение и високата му чувствителност към всички нецялостности с излаз на повърхността (пукнатини, газови пори, кратери и др.), универсалност по отношение различните физични особености на обектите при използване пенетранти и проявители под формата на спрей или пулверизатори, важно предимство са и относително евтините консумативи.

За условията на цеха за биологично третиране на отпадъци е препоръчително да се направи обследване с пенетрант за да се установи характерът на корозионните разрушения. Не е необходимо изследване на бактериите, тъй като повечето съвременни облицовки, които се предлагат от производителите, осигуряват пълна протекция срещу тях.

Антикорозионна защита

За предотвратяване процеса на корозия в съответствие с условията в цеха за биологично третиране на отпадъци се препоръчват спазване на БДС 9075 за антикорозионна защита. Използването и прилагането на защитата за бетонни системи в Германия са регулирани чрез "Защита и възстановяване на бетонни конструкции" публикувани от Немския комитет за стоманобетона (DAfStb). Актуални стандарти регламентиращи системи за защита на повърхността на бетон са DIN EN 1504-2 на продукти: 2005-01, а в Германия със стандарт DIN V 18 026.

Таблица 1.

Антикорозионна защита на конструкции на сгради и съоръжения

| Степен на агресивното въздействие на средата, съгласно БДС 9075 | Вид на защитата на подземните конструкции |
|---|--|
| Слабоагресивна | Мазана хидроизолация от битумни или битумнокаучукови материали |
| Средноагресивна | Лепена листова хидроизолация от битумни материали със защитна стена от тухли на циментопясъчен разтвор с дебелина 1/4 тухла Шпакловка от епоксиднокатранен кит |
| Силноагресивна | Лепена листова хидроизолация от битумни материали със защитна стена от тухли на битумен кит с дебелина 1/2 тухла Лепена листова хидроизолация от полимерни материали (полиизо-бутилен, поливинил хлорид) със защитна стена от тухли на циментопясъчен разтвор с дебелина 1/2 тухла. |

Проектирането на подовите на промишлените сгради, предназначени за експлоатация в агресивни среди, се извършва в зависимост от степента на агресивност на средата и от някои особени изисквания на експлоатацията за механична якост, безискровост и др, проектирането на подовите трябва да се извърши по специални указания. При проектиране на вътрешни подови настилки върху терена, между бетонната основа на пода и почвата да се предвиди поставянето на химически устойчива

хидроизолация, която да предпазва почвата от въздействието на агресивните технологични течности, които е възможно да проникнат през пода и да замърсят почвата и налични подпочвени води. Подовете, които са изложени на действието на агресивни среди, трябва да имат наклон по-голям 2% към канали, събирателни шахти и сифони на отточната инсталация. За оформяване на наклона на подовете в проекта трябва да се предвижда изпълнение на изравняващ пласт от дребнозърнест бетон със средна дебелина 60 mm. Ръбовете между пода и стените, колоните и фундаментите под машини и апарати трябва да се заоблят с радиус в mm. Фундаментите под машини, апарати и первази около стените и колоните с височина най-малко 300 mm се защитават със същите изолации както подовете. Видът на хидроизолацията на пода се определя в зависимост от степента на агресивното въздействие на течните среди и интензивността на тяхното въздействие:

- при малка интензивност и слаба степен на агресивно въздействие трябва да се предвижда мазана хидроизолация от битумни и полимерни китове;

- при средна и голяма интензивност на въздействие на слабоагресивни течни среди или при малка интензивност на въздействие на средно - и силноагресивни течни среди трябва да се предвижда листовата хидроизолация от битумни или полимерни листови материали (1-2 пласта);

- при голяма интензивност на въздействие на силноагресивни течни среди трябва да се предвижда хидроизолация от полимерни листови материали с увеличен брой на пластове в сравнение с броя на пластове, указан в горестоящия абзац. Изборът на материали за подовите изолации (настилки и покрития) трябва да се извършва в съответствие с таблица 1.

Химична утойчивост на битумните материали

Битумните материали намират важно приложение в химическата промишленост и строителството. Битумите представляват сложни смеси от високомолекулни въглеродороди и техни производни във вискозно-течно или твърдо състояние. По произход битумите са природни или изкуствени продукти, получени главно при преработката на нефт. Химичният състав на природните битуми зависи от условията на образуването им, а на изкуствените - от състава на изходните нефтопродукти и технологията на тяхната преработка. За подобряване на физико-механичните показатели на битумите се добавят пластификатори (колофон, синтетичен каучук, полимери и др.) и минерални пълнители (прах от шамот, графит, кварц, андезит, варовик, азбест и др.). По този начин се повишава пластичността, устойчивост при температурни промени и механични натоварвания.

В антикорозионната практика битумите намират приложение главно като лаковобояджийски материали, различни битумни композиции, рулонни и лентови изолационни материали. Битумните композиции и рулонните материали (на картонена или платнена основа) се използват като самостоятелно покритие за хидроизолация и защита на метални и бетонни съоръжения от слабоагресивни среди. Особен интерес за антикорозионната практика представляват битумно-каучуковите смеси, които имат по-добри физико-механични

свойства и химична устойчивост в сравнение с чисто битумните композиции.

Въз основа на направения преглед на свойствата на известните изолации са потърсени техните аналози на пазара. Материал за изолиране на бетона може да се предложи според характеристики и цена. Хидрофобно импрегниране за защита на бетон, като почти напълно предотвратява проникването на влага и агресивни агенти под повърхността на покритието.

Препоръки за настилки на циментов под

Основното предназначение на всички покрития нанесени върху бетонните повърхности е да създадат хидрофобна повърхност, която да предпази бетона ефективно и дълготрайно от агресивното влияние на корозионно действащите агенти.

Саморазливни подови настилки

Настилките са двукомпонентни финишни полимерни системи на база смоли, оцветители, втвърдители, грунд, кварцови и др. пълнители. Предназначени са защита от корозия и механични натоварвания (малки, средни, високи) на различни бетонни, циментови и керамични повърхности. Базиран на различни видове смолни системи и пълнители тези настилки на практика имат неограничено приложение, както за различните нужди на индустрията, така също и за нуждите на гражданското и битово строителство — търговски, офис сгради, шоуруми, гаражи, апартаменти и др. Поради липсата на fugи саморазливните настилки са изключително подходящи за нуждите на хранително вкусовата индустрия (производствени цехове, складове), фармацевтичната индустрия, болнични заведения, и места където е необходима безупречна хигиена и лесно поддържане на настилките.

Видове саморазливни подови настилки:

Епоксидни

Може би едни от най-добре познатите и често използвани подови системи за индустриална и битова употреба, както и за изпълнение на декоративни подове. Предназначени са за употреба на закрито.

Полиестерни

Полиестерните подови покрития са предназначени основно за индустриално приложение. Притежават високи якостни показатели, устойчивост към киселини и разтворители, не са подходящи за алкални среди.

Винил-естерни

Винил-естерните подови покрития са вид или под вид на полиестерните. Характеризират се с висока устойчивост към киселини и основи, устойчивост на корозия, високи якостни показатели, UV устойчивост.

Акрилатни

Акрилатните подови покрития се характеризират с висока устойчивост на атмосферни въздействия, UV устойчивост, кратко време за препокриване и въвеждане в експлоатация.

Тънкослойни подови покрития

Тънкослойните покрития представляват двукомпонентни смолни системи предназначени за полагане върху гладки бетонни повърхности. Прилагат се като финални покрития на подземни гаражи, халета, складове, офиси др, като се предлагат в богата цветова гама и различно ниво на гладкост. Настилките притежават висока степен на износоустойчивост, дълъг експлоатационен живот, висока химическа устойчивост към почистващи препарати, различни химикали, киселини, основи, петролни продукти, и др. Към групата на настилки на основата на епоксидна смола на българския пазар са Sika-EpoCem и Sikagard-62, епоксид кит, CHEMI TECH U.S.R и DUROFLOOR.

Sikagard-62 може да се полага върху бетон, камък, циментови разтвори и шпакловки, епоксидциментни състави (Sika-EpoCem), епоксидни замазки и стомана, също се прилага при защитна облицовката и създават антикорозионно покритие на цистерни, силози, прилага се в предприятия от хранително-вкусовата промишленост, пречиствателни станции, селскостопански предприятия, химични и фармацевтични предприятия, бутилиращи предприятия и др.

Sikagard-63 N е двукомпонентно защитно покритие на базата на епоксидна смола, със 100% съдържание на сухо вещество (съгласно метод за изпитване на "Deutsche Bauchemie") абразивно устойчиво универсално покритие с много добра химична и механична устойчивост. Може да се полага върху бетон, циментови замазки и шпакловки, епоксидни замазки (включително Sika-EpoCem), стомана и алуминий за защита на облицовка на цистерни, силози и корита. Прилага се като антикорозионно покритие за предприятия от хранително-вкусовата промишленост, пречиствателни станции, селскостопански предприятия, химични и фармацевтични предприятия, бутилиращи предприятия и др.

ЕПОКСИ КИТ - двукомпонентен. Предназначен е за поправка на бетонови повърхности, повредени от тежки химични, механични или атмосферни условия на работа. Изравнява и защитава бетоновата повърхност, не се свива в процеса на втвърдяване. Подходящ за употреба върху хоризонтални и вертикални повърхности. Употребява се в комбинация с втвърдител за епоксидна смола 5 – 6 %.

ЕПОКСИДЕН ГРУНД ЕП-0710 (БЕЗ РАЗТВОРИТЕЛИ) двукомпонентен грунд (изпитан от акредитирана лаборатория "Строителна химия и изолации" към ИЦС-НИСИ-ЕООД, протокол №731-3-238/23.09.2008 г.)

Предназначен е за грундиране на плътни, сухи (под 4 % влага) основи, като запълва, заздравява, подобрява сцепящата способност на стари и нови плътни основи (бетонови, циментови, мозаечни и други) преди нанасяне на епоксидни покрития. Подходящ за безцветно запечатване на бетонови повърхности, без склонност към пожълтяване. Защитава новите бетонови подове от замърсяване по време на монтаж на оборудване. Притежава отлично сцепление с основата, създава здравина, химическа устойчивост, механична стабилност.

Епоксидният грунд ЕП – 0710 е подходящ синтетичен разтвор за напълване с кварцов пясък (чист, сух, накален с фракция 0,1 – 0,6 mm) в тегловно съотношение (1,5–2): 10. С приготвения разтвор се запълват пори, пукнатини и се

заглаждат неравности по бетоновата повърхност. Употребява се в комбинация с Епоксиден втвърдител Н-3 в тегловно (обемно) съотношение 2 : 1.

Двукомпонентно саморазливно епоксидно подово покритие DUROFLOOR е цветна 2-компонентна епоксидна система. Осигурява висока якост и устойчивост на абразия. Устойчива е на органични и неорганични киселини, петролни продукти, отпадъци, морска вода и много разтворители. Устойчива е на температури от -30 °C до +100 °C в условията на сухи технологични процеси и над +60 °C при мокри. Категоризира се като SR-B2,0-AR0,5-IR4 според стандарт EN 13813. DUROFLOOR се използва като саморазливно покритие върху циментови подове, където е необходима висока механична или химична устойчивост. Подходящ е за промишлени цехове, складове, супермаркети, лаборатории, гаражи, хотели, газ станции, места с тежък трафик и др. Подходящ е за повърхности, които ще имат пряк контакт с храни, според изискванията на ISO 8467.

Въз основа на битумно-каучуков материал се предлага настилката Аквабит, е едно или двукомпонентна битумно-каучукова изолация, която е готова за употреба. Тя е студено полагаща се и е с отлична адхезия към почти всички видове строителни материали. Подходящ за хидроизолация на нови покриви и ремонт на стари покриви на битумна основа, осигурява антикорозионна защита на тръби и цистерни, трайно положени в земята. Подходяща изолация за помещения подложени на висока влажност-основи на сгради, мокри помещения, стени;

Хидроизолация на всички видове етернитови и ламаринени покриви, подходяща при сложен релеф. Създава отлична адхезия към почти всички строителни материали (етернитови повърхности, дървена, бетонна, тухлена, метална). Осигурява еластична мембрана с висока здравина на разкъсване и гаранция над 10 години. Екологично чист продукт и е безопасен за работа. Характеризира се с висока ефективност при полагане, като осигурява устойчива мембрана за предпазване от вредните UV лъчи. При полагане на двукомпонентен Аквабит 2 (с пистолет), се постига моментална полимеризация и "вулканизация" на мембраната.

Хидроизолационно защитно покритие Акрофлекс 2К PU е на основата на полиуретан. Служи за антикорозионна и хидроизолационна защита на метални конструкции и покриви. Полага се и като износоустойчиво и химикоустойчиво покритие за бетонни подове. По изградената повърхност могат да се движат автомобили, мотокари и др. без да нарушават цялостта и здравината на покритието. Притежава отлична адхезия към разнородни строителни материали и създава отлична UV защита.

За надежна защита на повърхността се следи за спазването на дебелина на покривни слоеве, вид на прилаганите на покривни материали. Изборът на подходящ материал ще се определи по икономически показатели, като материала избран за покритие, е пряка зависимост с условията при които ще се третира покритието, като важно условие е осигуряване на добро сцепление между бетон и покритието и между различните слоеве. Дебелината на покритието основно влияе върху трайността и свойства на системата за защита на повърхността.

Литература

- Diercks M., Sand W., Bock E., Microbial corrosion of concrete 15 June 1991, *Cellular and Molecular Life Sciences*, ISSN: 1420-682X(Print), 1420-9071(Online), Volume 47, Issue 6, p 514-516.
- Панайотова. М, Корозия и защита от корозия в строителството, учебник и ръководство, 2007, МГУ-София.
- Касъров Р., *Капилярен метод за безразрушителен контрол*. Инженеринг ревю, №8, 2013.
<http://pandia.org/text/78/415/85651.php>

Статията е рецензирана от доц. Иван Каназирски и препоръчана за публикуване от кат. "Химия".

WASTE FROM FERROUS METALLURGY AS RESOURCE

Marinela Panayotova, Vladko Panayotov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, marichim@mgu.bg

ABSTRACT. Waste streams from extractive metallurgy often bear different metals in concentrations higher than concentrations of those metals in ores. The amount of pig iron produced in the world in 2010 was 1.025 billion tons and the amount of steel - 1.417 billion tons. An average 12.5 % slag is formed during these processes. The blast furnace slag may contain up to 340-420 kg/ton hot metal, the basic oxygen furnace (BOF) slag - up to 200 kg/ton. More than 20 kg of dust and sludge per 1 ton of produced metal are generated in the BOFs used in steel metallurgy, where the amount of the generated dust is 7-15 kg per ton of produced steel. The BOFs dust contains approximately 1 - 6 % Zn and 54 - 70 % Fe. During the production of steel from scrap in an electric arc furnace (EAF) approximately 15 - 20 kg of dust are released per ton of steel product. The zinc and lead content in the EAF dust is 15 - 25 wt %. Dust from stainless steel production is with high content of Ni, Cr, V and other metals used as alloying components. Recycling of above mentioned materials, besides producing metals, reduces the risk for the environment pollution, resulting from the transition of metal compounds, contained in stored waste materials, into the surface water, groundwater and soil. The paper presents data on available quantities of slag, dust, sludge from ferrous metals metallurgy, mineralogy and chemistry of those waste materials, their metal contents and possible ways for valuable metals extraction.

Key words: recycling, waste from ferrous metallurgy, slag, metallurgical dust

ОТПАДЪЦИТЕ ОТ МЕТАЛУРГИЯТА НА ЧЕРНИ МЕТАЛИ КАТО РЕСУРС

Маринела Панайотова, Владко Панайотов

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, marichim@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Отпадъчните потоци от металургичните предприятия често съдържат различни метали в концентрации по-високи от концентрациите на тези метали в рудите. Количеството чугун, произведено в света през 2010 г. е 1.025 милиарда тона, а количеството на стоманата - 1.417 милиарда тона. Средно 12.5 % шлака се формират по време на тези процеси. Шлакът от доменните пещи може да съдържа до 340-420 kg/t горещ метал, шлаката от кислородните конверторни пещи (BOFs) - до 200 kg/t. Повече от 20 kg прах и утайка на 1 тон произведен метал се генерират в BOFs, използвани в металургията, където количеството на генерирания прах е 7-15 kg на тон произведена стомана. Металургичният прах от BOFs съдържа приблизително 1-6 % цинк и 54-70 % желязо. По време на производството на стомана от скрап в електродъгови пещи (EAFs) се генерират приблизително 15-20 kg прах на тон стомана. Съдържанието на цинк и олово в праха от EAFs е 15 - 25 тегловни %. Прахът от производството на неръждаема стомана е с високо съдържание на Ni, Cr, V и други метали, използвани като легиращи компоненти. Рециклирането на посочените по-горе материали, освен че води до производството на метали, намалява риска за замърсяване на околната среда, в резултат на прехода на метали, съдържащи се в съхраняваните отпадъчни материали, в повърхностните, подземните води и почвата. Статията представя данни за наличните количества шлака, металургични прахове, утайки от металургията на черни метали, минералогията и химичния състав на тези отпадъчни материали, съдържанието на метали в тях и възможните начини за извличане на ценни метали.

Ключови думи: рециклиране, отпадък от черната металургия, шлака, металургични прахове

Introduction

Slag is a waste from the pyrometallurgical processing of ores. Ferrous slags are obtained during production of Fe or steel. Different types of slag result from the various furnaces used (Piatak et al., 2015). Blast furnace slag (BFS = Fe slag) is waste from a blast furnace for Fe production. Iron oxides are reduced to molten Fe in the furnace by adding flux, fuel and coke (reductant). Often trace elements in BF slag are As and Mn. The molten Fe slag can be solidified by different ways: slow cooling under atmospheric conditions (air cooled), moderate cooling with the use of controlled amounts of water (expanded or foamed), quick cooling in air (pelletized), or quenching with high-volume, high-pressure sprays of water (granulated). The rate and method of cooling determines the properties of the slag. Air-cooled slags are crystalline and vesicular, expanded slags are a porous crystalline and glassy material, pelletized slags are glassy and crystalline pellets, and

granulated slags are vitrified granules. Steel slags result from steel production. The molten Fe from the blast furnace and scrap steel are combined with alloying metals, fluxes and coke (for BOF process) to produce a particular type or grade of steel. The primary steel slag is usually categorized based on the type of furnace used: open hearth, basic oxygen furnace (BOF) slag, i.e. BOFS, and electric arc furnace (EAF) slag, i.e. EAFS. In the BOF the charge (molten pig Fe and small amounts of scrap steel) is oxidized by oxygen at temperatures reaching 2000 °C. BOF is generally speaking also known as Linz-Donawitz (LD) process, correspondingly the solid waste is LD slag (LDS). An EAF uses an electric current to heat and melt the steel scrap with lesser amounts of molten Fe from the BF. The temperature in these furnaces commonly reaches 1650 °C. Steel slags are usually slowly cooled under atmospheric conditions and form crystalline materials. In addition to slag produced in the primary stage of steelmaking, slags are also produced in secondary steel refining operations

that adjust C content and remove remaining S, gases or impurities. Molten BOF and EAF steel may be refined in a ladle metallurgical furnace (LMF) with the possible addition of alloying metals and fluxes to produce different grades of steel. Thus, ladle slag (LMFS) is produced. Often trace elements in steel slag are As, Cr and Mn.

Except of slag, the other solid waste types are dust / sludge from the control of air pollution in blast furnaces, dust / sludge from the control of air pollution in furnaces for steel production and refining.

Studies of slag use are in three main directions: utilization as a construction material, environmental remediation applications and metals' recovery. The hard and dense air-cooled BFS is suitable as a construction aggregate (Piatak et al., 2015). The cementitious properties of granulated slag are the basis for use in concrete for strength increasing. For example, of the 25.6 million tonnes of BFS produced in Europe in 2000, 66% was used for cement production and 23% - as aggregates for road construction (Motz, 2002). Pelletized and expanded slag (with low density) is used as a lightweight aggregate (Van Oss, 2013). The significant acid-neutralizing capacity, possessed by ferrous slag, due to the presence of Ca silicates, carbonates, and oxides, is used, for example to neutralize acid rock water. The BFS can be used also in the preparation of materials such as ceramic glass, silica gel, ceramic tiles, bricks, etc. (Das et al., 2007). In 2013, the Europe steel industry slag is used for road construction (45%), interim storage (17%), internal recycling (14%), fertilizer (3%), hydraulic engineering (3%), and for cement production (3%). However, the left amount was dumped into landfills or stockpiled for long periods at steel plants (Hocheng et al., 2014). Because of the presence of heavy metals, the steel industry slag is considered as hazardous waste (Langova and Matysek, 2010). Data from tests made by the Environmental Protection Agency (EPA,1990) of the United States show: a) The main contaminants that can leach from the slag from blast furnaces are Mn, Fe, Pb, As, Al, Ag, Hg, Sb; b) The main contaminants which can leach from the slag from the furnace for steel production (especially where older technology was applied or in historic piles of slag) are Mn, F, As, Pb, Ag, Fe, Mo, Ba. Taking into account only those elements that are relatively mobile in groundwater (given the existing slag management methods and expected pH levels of leachate), As and Hg can be referred to as contaminants which are the main potential threat at leaching of blast furnace slag. EPA analyzes show that: a) The main contaminants that can leach from the dust / sludge from the control of air pollution in blast furnaces are Mn, Pb, As, Al, Fe, Zn, F, Se, Ti, Ag, Hg, Cu, Sb, Cd, Cr, Ba, Ni; b) The main contaminants that can leach from the dust / sludge from the control of air pollution in furnaces for steel production are Zn, Mn, Cd, Fe, Mo, Pb, Se, Hg. Test data show that As, F, Se, Hg, Cd and Cr can be referred to as contaminants which are the main potential threat at leaching of dust / sludge from the control of air pollution in BF. Cadmium, Mo, Se and Hg are the greatest potential threat at leaching the dust / sludge from the control of air pollution in furnaces for steel production. For that reason questions are being raised on landfilling of steel industry slag, on its treatment in order to reduce its metal content, as well as on its recycling to extract valuable metals.

Available quantities, chemistry and mineralogy

Based on data published by World Steel Association (WSA, 2011) 1.417 billion tons of steel was produced in the world in 2010. The amount of hot metal (pig iron) is 1.025 billion tons. WSA estimates that an average 12.5% slag is formed during steelmaking. According to Genet (2000) slag production from blast furnace reaches a plateau around 260-270 kg/t of pig iron. The calculated amount of ironmaking slag which was produced in 2010 is around 271.63 million tons. The estimation of total iron and steelmaking slags in 2010 is 446 million tons. The amount of slag production will increase continuously in line with the increasing of steel production in the world. Van Oss (2013) estimated that 0.25–0.30 t of slag are generated per ton of pig iron in modern blast furnaces for typical Fe ore grades (60–66% Fe), while steel production furnaces typically generate 0.2 tonnes of slag per ton of crude iron. This slag, up to half of which is metal, is returned to the furnace (where advanced technologies are applied) for further metal recovery. After final processing, the steel slag generated is approximately 10–15% of crude steel output. Based on Fe and steel production data, approximately 260–330 Mt of BF Fe slag and approximately 150–220 Mt of steel slag were produced world-wide in 2011 (Van Oss, 2013). In 2000, 25.6 million tons of BFS was produced in Europe (Motz, 2002). It was estimated that 12 millions tons (Mt) and 8 Mt of BOF slag were generated annually in Europe and United States, respectively (Proctor et al., 2000; Motz, 2002). In Europe the total amount of steel slag generated in 2004 was about 15 million tons (Hiltunen and Hiltunen, 2004). Steel and steel slag annual output in 2010 in China reached to 626.7 million tons and 90 million tons respectively (Ren et al., 2012). The amount of deposited steel slag (mainly BOFS) in China has been estimated to more than 300 million tons, which leads to the occupation of farm land and pollution of groundwater and soil (Yi et al., 2012).

More than 20 kg of dust and sludge per 1 ton of produced metal are generated in the BOFs used in steel metallurgy (Gargul, 2015), where the amount of the generated dust is 7–15 kg per ton of produced steel (Trung et al., 2011). This waste contains many non-ferrous metals, such as zinc. The content of this metal in dusts ranges from 1 to 6% (Gargul, 2015). Slag, dust / sludge from iron and steel production should be properly stabilized / treated in order to protect the environment and even more - they can be beneficiated as resources.

For example, the EAF dust is rich in Zn / Pb. It is estimated that the world-wide annual production of EAF dust is as high as 5 million tons, all of which must be treated / recycled or land filled (Hughes et al., 2007). According to Das et al. (2007) the slag / sludge from an average plant in India contain hot metal, in kg/ton: 340-421 - in BFS, 28 - in BF dust / sludge, 200 - in LDS, 15-15 - in LD sludge, 22 - in mill scale, and 12 - in mill sludge.

The chemistry and mineralogy of slag / dust depend on the metallurgical processes that create the material. Table 1 summarizes the major, minor, and trace element chemistry of different slag types from over 100 samples from over 40 studies (Miklos, 2000; Windt et al., 2011; Yi et al. 2012; Zultan, 2013; Chiang et al., 2014; Das et al., 2014, Piatak et al., 2015) - some of them, summarized by Piatak and co-

authors (2015). When the average (av.) is given, this is the average value, appearing in the work of Piatak and co-authors.

The chemical composition of BFS is not much different between different blast furnaces because most BFs operate within the same chemical constraints. The content of NiO, Cr₂O₃ and CuO in blast furnace slag can be ignored because the presence of these components in the blast furnace charging material is strictly prohibited and well controlled (Zulhan, 2013). In addition of components, presented in Table 1, the converter slag may contain other metals, such as Ni (1%), Cu (0.7 %), Co (0.65 %), Zn (0.15 %), Pb (0.05 %) (Perederiya et al., 2011). The chemical composition of BF flue dust from India plants is presented in Table 2 (Das et al., 2007). The chemical composition of steel-making plants flue dust from different producers is presented in Table 3 (Hughes et al., 2008; Trung et al., 2011, Zhang, 2012; Kukurugya,

2013). Dust coming from carbon steel production is with high content of zinc (up to 40 %), mainly due to processing of galvanized steel scrap (Kukurugya, 2013). Dust from stainless steel production is with high content of Ni, Cr, V and other metals used as alloying components. Dusts can be used to recover metals (Zn, Cr and Ni), because of the: decreasing supply of primary raw materials, increasing price of chromium, nickel and zinc, and higher content of metals compared to primary raw materials.

The main phases identified in steelmaking dust from carbon steel production are: franklinite ZnFe₂O₄, magnetite Fe₃O₄, zincite ZnO, quartz SiO₂. The most frequently occurring phases in dusts from stainless steel production are: chromite FeCr₂O₄, magnetite Fe₃O₄, calcite CaCO₃ and calcium silicate CaSi₂O₄.

Table 1.

Major, minor, and trace elements in different slag types

| Component, % | BFS | BFS pre-1990 (av.) | BOFS | EAFS | BOFS sludge ¹ | Slag fines (BOFS and EAFS) ² |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------|------------|--------------------------|---|
| CaO | 39-42 | 15.2 | 42-60 | 30-50 | 8.9-10.59 | 15.46-36.10 |
| SiO ₂ | 33-39 | 45.2 | 9-15 | 10-20 | 0.71-1.97 | 4.94-11.94 |
| Al ₂ O ₃ | 9-14.3 | 10.6 | 0.5-5 | 10-18 | 0.32-0.95 | 3.07-7.59 |
| Fe ₂ O ₃ | | | 3-9 | 5-6 | 1.43-2.79 | |
| FeO | 1.6 = Fe _{tot} av. | 16.1 = Fe _{tot} av. | 7-20 | 8-22 | 76.93-79.58 | 17.54-52.64 = Fe _{tot} av. |
| MgO | 6-9 | 8.87 | 1-13 | 8-13 | 0.38 | 1.39-13.63 |
| MnO | 0.1-1.9 | 0.95 | 2-10 | 5-10 | 0.10-0.24 | 0.99-5.31 |
| TiO ₂ | 0.4-3.0 | 0.79 | 0.66 (av.) | 0.66 (av.) | | |
| P ₂ O ₅ | | | 1-4 | 2-5 | | |
| P | | | | | 0.101-0.126 | 0.06-0.33 |
| S | 1.2-1.4 | 0.19 | <0.30 | <0.25 | | 0.01-1.25 |
| Cr ₂ O ₃ | | | <2 | <2 | | 0.06-1.69 |
| C | | | | | | 0.14-2.53 |
| V | | | 0.06 - 0.25 | | | |
| K ₂ O | 0.99 (av.) | 1.41 | 0.24 (av.) | 0.24 (av.) | | |
| Na ₂ O | 0.49 (av.) | 0.36 | 0.16 (av.) | 0.16 (av.) | | |
| LOI | 1.86 (av.) | 0.65 | 3.55 (av.) | 3.55 (av.) | | |

¹ Data from Das et. al. (2007) only; ² Dry based, data from Ma and Houser (2014)

Table 2.

Chemical composition of BF flue dust from India plants

| Constituent | C | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Pb | Zn | MnO | K ₂ O | Na ₂ O | Fe _{tot} |
|-------------|-------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-----------|-----------|-------------|-------------|-----------|------------------|-------------------|-------------------|
| % | 29.90-33.62 | 51.10-49.50 | 6.31-8.30 | 5.12-2.54 | 4.90-1.96 | 0.88-1.33 | 0.024-0.019 | 0.042-0.028 | 0.58-0.02 | 1.22-0.154 | 0.47-0.07 | 35.7-34.62 |

The most frequently occurring phases in dusts from stainless steel production are: chromite FeCr₂O₄, magnetite Fe₃O₄, calcite CaCO₃ and calcium silicate CaSi₂O₄. Zinc presents as ZnO and/or zinc ferrite ZnFe₂O₄ (Kukurugya, 2013). ZnO is very easily soluble even in low concentrated acidic or an alkaline solution, but zinc ferrite – ZnFe₂O₄ is a very stable phase which is soluble only in very strong acid solutions at high temperature. Chromite is very stable phase. Mixed metal oxides, such as Ni_{0.25}Zn_{0.75}Fe₂O₄ also can be found.

The primary mineralogy of the pre-1900 Fe slag include quartz, plagioclase ((Na,Ca)(Si,Al)4O₈) and cristobalite. Other Ca-rich silicates and aluminosilicates identified were olivine

((Ca,Fe)₂SiO₄), melilite-, and pyroxene group phases, mullite (Al₆Si₂O₁₃), garnet (X₃Y₂(SiO₄)₃), glass, and calcite (CaCO₃) Fe and Ti oxides were also mentioned (Piatak et al., 2015). The mineralogy of modern Ca-rich steel-making Fe slag includes mostly pseudowollastonite and gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇). Melilites, in particular gehlenite, were the most often reported phase in Fe slag that was cooled slowly. Other most reported silicate phases are Ca and / or Mg silicates (olivine group, merwinite (Ca₃Mg(SiO₄)₂), bredigite (Ca₁₄Mg₂(SiO₄)₈), wollastonite (CaSiO₃) and glass. Calcium sulfide (oldhamite) and Fe metal were also identified in minor to trace amount. Steel slag is composed mostly of di-Ca silicate (Ca₂SiO₄, larnite), tri-Ca silicate (Ca₃SiO₅, rankinite), and Ca oxide (CaO, lime) if slags are cooled slowly and

crystalline phases are formed; if the slag was quenched it represents mainly Ca silicate glass. Aluminum, Fe, and Mg are less abundant and are generally present in Ca silicates that can accommodate these elements, e.g., monticellite (CaMgSiO_4), melilite, and merwinite. Al, Fe, and Mg oxide phases including spinels and SiO_2 (quartz or cristobalite) are generally found in steel slags (Piatak et al., 2015). Looking at mineral chemistry, the most reported primary phases in ferrous slag are olivine-group phases with the general formula $(\text{Ca, Fe, Mg, Mn})_2\text{SiO}_4$. Larnite is the most common, followed by monticellite; forsterite (Mg_2SiO_4), fayalite (Fe_2SiO_4), and kirschsteinite–glaucochroite (CaFeSiO_4 – CaMnSiO_4) were also reported. The next reported phases in ferrous slags are oxides $[(\text{Ca, Fe, Mg, Mn})\text{O}]$ and melilites. Glass present in only trace amounts and it is usually dominated by the following major elements expressed as oxides: SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , and MgO (Piatak et al., 2015).

Table 3.
Chemical composition of steel-making plants flue dust

| Element | EHF | BOF | EHF Carbon | EHF Stainless |
|---------|----------------|---------|------------------|-------------------|
| Zn | 21.6-25.8 | 2.74 | 17.05-33.0 | 0.96-8.1 |
| Fe | 23.14- 29.5 | 47.7 | 24-45 | 19.37- 35.88 |
| Pb | 1.3-3.45 | 0.18 | 0.2-4.05 | 0.29-1.4 |
| Cd | 0.58 | | 0.9 | 0.48 |
| As | 0.12 | | | |
| Sb | 0.01 | 0.31 | | |
| Sn | 0.23 | 0.200 | | |
| Cu | 0.1-0.2 | 0.100 | | |
| Cr | | 0.010 | 0-0.81 | 9.99-18.6 |
| Ni | | 0.090 | 0-0.1 | 1.4-4.1 |
| Co | | 0.020 | | |
| S | 0.5 | | | |
| Ti | | | | 0.048- 0.096 |
| Si | | 0.61 | 0.34-1.12 | 1.7-2.69 |
| Mn | 1.70 | Mn 0.49 | Mn 1.03- 4.11 | Mn 1.67- 4.55 |
| Mg | 1.5-1.6 | Mg 0.55 | | Mg 2.19- 3.28 |
| CaO | 5.0-6.64 | Ca 6.80 | Ca 0.9-4.42 | Ca 4.71- 10.84 |
| Al | 0.37-0.53 | | Al | 0.21-0.39 |
| Si | 1.87-2.62 | | | |

Studies on metals extraction

BF flue dust usually bears some undesirable elements (Zn, Pb and alkali metals) that can cause operational difficulties at dust recycling in the furnace. Sometimes the dust contains toxic elements (Cd, Cr and As), which make it hazardous waste. A suitable beneficiation method has to be applied before dust recycling to the BF. Acid leaching, leaching with CaCl_2 , NH_4Cl , etc. has been suggested for dealkalification of BF dust. BF flue dust and sludge is leached under both acid and oxidizing conditions for recovery of Zn and Pb. After separating the carbon and iron from the leaching solution, the latter can be passed through an anion exchanger to remove Zn and Pb and then recirculated to the reactor (Das et al., 2007). Selective leaching by low concentration H_2SO_4 at room temperature was reported to recover about 80% of initially

available Zn. Zinc from Zn-bearing blast furnace wastes may be also separated by froth flotation and wet cyclone methods. Treated blast furnace dust, containing around 1% Zn, can be pelletized and sent to sinter plant. Waelz kiln (rotary kiln) can be used to reclaim Zn and Pb from BF sludge. The Institute of Gas Technology, USA has developed a fluidized-bed process for recovering directly reduced iron from BF flue dust. Up to 95% of the iron oxides contained in the waste stream could be reduced to elemental iron. Studies showed that it is possible to recover coke fines from BF flue dust with more than 80% carbon with 30% yield by column flotation techniques. The flotation tailings are rich in magnetite and can be recovered by low intensity magnetic separation technique giving a product with 62–65% Fe at a yield of 30% (Das et al., 2007).

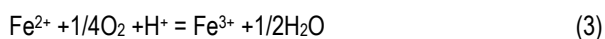
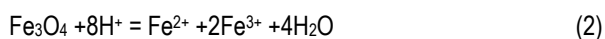
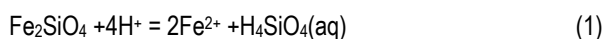
Three ways of BOFS recycling were considered (Chen et al., 2011): (1) Hot slag splashing technology, followed by slag crushing, and magnetic separation. Most of the recycled Fe returns to sintering process, some - to the BF smelting process, and little - to the BOF smelting process. The method is simple, requires low investment and is applicable in small and medium iron and steel enterprises. (2) Water quenching is used to treat the steel slag. Then the slag is crushed and magnetic separation process is adopted for recycling iron. The residue goes through a multiple crushing / magnetic process repeatedly, before being sent to the fine powder production workshop or sintering process as material. About 44% of the recycled iron returns to sintering process, and about 47% of that returns to the BF smelting process, while only about 7% returns to the BOF smelting process. Because this treatment is more complex and requires higher investment, it is suitable for large to medium iron and steel enterprises. (3) Both water quenching and wind quenching are used to treat the slags from different BOF smelting sections. Steel slag can be divided into five types, e. g. converter slag, desilicization slag, desulfurization slag, dephosphorization slag, and refining slag. Water quenching technology is only suitable to treat desilicization slag, while wind quenching is adopted to treat others. The slag from water quenching is dealt with processes introduced in (2). The iron in crushed slag from wind quenching is with fine particles. Most of the Fe recycled could be returned to the BOF smelting process directly. All of the residual sulfurization slag returns to sintering. All of the residual converter slag and refining slag returns to BOF or in BF. Some of the residual dephosphorization slag returns to sintering and the other as well as residual desilicization slag are sent to the fine powder production workshop as material.

Hydrometallurgical processing of BOF sludge in the H_2SO_4 solutions under atmospheric pressure and temperatures up to 100 °C, carried out at laboratory scale, at optimum conditions, resulted to 70% extraction of available zinc. Iron was removed from the solution by pH adjustment (Trung et al., 2011).

The non-magnetic Fe_2O_3 part in the converter slag (steel slag) could be efficiently reduced to magnetic iron by pure H_2 , and CO at a temperature below 1000 °C. The slag after precise reduction had high degree of dispersion and did not get sintered. The reduced material was enriched by magnetic separation. By using magnetic sorting, precise reduction and magnetic separation 33 kg iron particles, 150 kg iron-rich material and 700 kg cement could be obtained from each ton slag (Gao et al., 2011). To recover Fe from a slag, rich in

fayalite, it was rapidly reduced (before fayalite melted) with carbon added pellets. Then Fe was recovered by nugget iron reduction process. Addition of CaO and Al₂O₃ spurred the reduction of fayalite. The metallization rate was 88.43% under the optimized conditions (Cheng et al, 2013).

High pressure oxidative acid leaching (HPOXAL) was used to treat slow-cooled converter slags from Vale's operations in Sudbury (Ontario, Canada). Extractions of Ni, Co and Cu exceeded 95–97% after 45 min at 250 °C, 70 g/L initial H₂SO₄ and 90 psi O₂ overpressure (Perederiya et al., 2011). Co-leaching of pyrrhotite tailings (with 0.6% Ni content) - as a source of sulphuric acid - with converter slags at the same temperature, oxygen partial pressure and equivalent stoichiometric H₂SO₄ amount had a similar kinetics to that of leaching with sulphuric acid. Fayalite and magnetite from the slag are dissolved by sulphuric acid, releasing ferrous and ferric iron into the solution. Ferrous iron is then oxidized and ferric iron is hydrolyzed, thus regenerating acid. The following reactions take place:



Compared to atmospheric leaching, HPOXAL requires significantly less H₂SO₄ due to acid regeneration. It was found that an acid addition of only 20 wt% of slag weight is needed, while a minimum of 175 wt% would be required stoichiometrically according to reactions 1 and 2 at atmospheric leaching (without acid regeneration).

An alkaline roasting – acid leaching was proposed for extracting vanadium from LD slag. The maximum V recovery of ca. 95% was achieved at 70 °C, S/L = 1/15, 3 M H₂SO₄ and leaching time of 150 min. It was found that the maximum extraction was achieved at the particle size < 0.850 mm (Aarabi-Karasgani et al., 2010). Valuable metals (V and Cr) can be recovered (at 98% metalization of slag) from LD slag by smelting reduction technique using a Tamman furnace. The slag can also be reduced in an electric furnace to separate the slag and metal (Das et al., 2007).

Magnetic portions of the steelmaking slags (BOFS, EAFS and LMFS) are often screened into three products: "A" scrap - with particles above 75 (or 50) mm, "B" scrap - with particles between 75 (or 50) mm and 12.5 (or 9.5) mm and "C" scrap - with particles below 12.5 (or 9.5) mm. "A" scrap is often recycled back into the steelmaking process. "B" scrap is usually recycled in the BF ironmaking process. Both "A" scrap and "B" scrap, in general, do not pose any problem in recycling. However, due to the low iron grades, high impurity concentrations, and small particle sizes, "C" slag fines cannot be economically or environmentally friendly recycled back into ironmaking and steelmaking processes in significant amounts without further treatment. A recycling technology of weak magnetic separation (below 1000 G, and especially between 200 and 800 G) coupled with selective particle size screening has been developed at Arcelor Mittal Global R&D - East Chicago Laboratories for recycling of steelmaking slag fines ("C" scrap). Clean iron-rich products are obtained, with

sufficiently high iron contents and low levels of impurities, to be reused (Ma and Houser, 2014).

Bioleaching of 76–78% Zn and Al from EAF sludge was demonstrated by Solisio et al. (2002) using *At. ferrooxidans* in presence of a sulfur containing substrate. Bioleaching was studied for recovering metals from EAF slag. Different cultures were tested. The slag pH was reduced initially from 11.2 to 8.3 by water-washing. *At. thiooxidans* culture supernatant containing 0.016 M H₂SO₄ was found most effective for bioleaching of metals. Repeated bioleaching cycles lead to metal recoveries of 75%, 60% and 27%, for Mg, Zn and Cu respectively (Hocheng et al. 2014).

Most of dusts from steel making are recycled through sinter making in more advanced countries. There are two types of processing methods: pyrometallurgical and hydrometallurgical or their combination. One of the major problems related to steelmaking dust processing is its chemical and mineralogical heterogeneity. That's why it is difficult to design "versatile" technology for processing steelmaking dusts. The technology must be adjusted to chemical and mineralogical composition of concrete steelmaking dust. Pyrometallurgical processes generally are expensive and energy consuming, compared to hydrometallurgical ones. Problems related to hydrometallurgical processes are the necessity of eliminating Fe, Cd, Ni, Co etc. from the leachate and the large consumption of acid for iron oxides digestion.

In order to use BOF dusts as iron-bearing material in ferrous metallurgy, the Zn content has to be ≤ 1%. Ammonia leaching (using NH₄Cl, (NH₄)₂CO₃ and NH₄OH) was proposed to transfer Zn from BOF waste into the liquid phase with minimal loss of iron in this process (Gargul, 2015).

A technology for recovering of Zn from EAF dust by leaching in NaOH solution with lead carbonate as additive and facilitated by mechanical activation was proposed. Around 45% Zn in EAF dusts can be extracted, compared to 25% Zn extracted by chemical leaching of non-activated samples (Zhanga et al., 2012).

Direct smelting of EAF dust by applying Ausmelt Top Submerged Lancing Technology (TSLT) can be carried out by two process routes: (1) smelting and reduction in a two stage batch process producing ZnO fume and a discardable slag (with 1% Zn), and (2) continuous smelting by producing ZnO fume with periodic slag tapping producing a slag with 1% Zn. Zinc recoveries, are summarized in Table 4. The TSL technology at Korea Zinc treats EAF dust and produces benign slag for construction and (after alkali washing of the TSL reactor product) cake entering the Zn plant (Hughes et al., 2008).

Table 4. Results at applying TSLT direct smelting to EAF dust

| Stage | Zn | Pb | Fe | SiO ₂ | CaO |
|--------|-----------|----------|-----------|------------------|-------|
| Input | 21.6÷25.8 | 1.3÷1.9 | 29.5÷24.2 | 4÷5.6 | 7÷9.3 |
| Output | | | | | |
| Fume | 56.7÷59.7 | 5.3÷5.9 | 0.3÷1 | 1.5÷2.4 | 0.1 |
| Slag | 0.1÷0.7 | 0.05÷0.1 | | | |

Conclusions

Slags, dusts and sludges from the control of air pollution resulting from iron and steel production have to be regarded as sources of iron and of non-ferrous metals.

To extract valuable metals pyrometallurgical and hydrometallurgical technologies, facilitated by mineral beneficiation technologies (magnetic separation, flotation) can be applied, depending on the waste type, chemistry and mineralogy.

References

- Aarabi-Karasgani, M., F. Rashchi, N. Mostoufi, E. Vahidi. Leaching of vanadium from LD converter slag using sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, 102, 2010. -14–21.
- Chen, B., J. Yang, Z. Ouyang. Life Cycle Assessment of Internal Recycling Options of Steel Slag in Chinese Iron and Steel Industry. *J. of Iron and Steel Int.*, 18, 2011.- 33-40.
- Cheng, X., K. Zhao, Y. Qi, X. Shi, C. Zhen. Direct Reduction Experiment on Iron-Bearing Waste Slag. *J. Iron and Steel Int.*, 20, 2013. -24-29.
- Chiang, Y.W., R.M. Santos, J. Elsen, B. Meesschaert, J.A. Martens, T.V. Gerven. Towards zero-waste mineral carbon sequestration via two-way valorization of iron-making slag. *Chem. Eng. J.*, 249, 2014.- 260–269.
- Das, B., S. Prakash, P.S.R. Reddy, V.N. Misra. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, 50, 2007 40–57.
- EPA. *Report to Congress on special wastes from mineral processing, vol. II: Methods and Analyses*, Office of Solid Waste, United States Environmental Protection Agency US EPA, 1990.-516 p.
- Gao, J., S. Li, Y. Zhang, Y. Zhang, P. Chen, P. Shen. Process of Re-Resourcing of Converter Slag. *J. Iron Steel. Res*, 18, 2011. -32-39.
- Gargul, K., B. Boryczko. Removal of zinc from dusts and sludges from basic oxygen furnaces in the process of ammoniacal leaching. *Arch. Civil Mech Eng.*, 15, 2015. - 179–187.
- Genet, M. Slag Usage Around the World – Opportunities and Challenges, *Proc. 2nd European Slag Conference*, 2000. - 23-35.
- Hiltunen, R., A. Hiltunen. Environmental aspects of the utilization of steel industry slags. In: *VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts. The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 2004. -357–362.
- Hocheng, H., C. Su, U. Jadhav. Technical Note, Bioleaching of metals from steel slag by *Acidithiobacillus thiooxidans* culture supernatant. *Chemosphere* 117, 2014. - 652–657.
- Hughes, S., M.A. Reuter, R. Baxter, A. Kaye. Ausmelt technology for lead and zinc processing. *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Lead and Zinc 2008*. -147-162.
- Hughes, S., R. Matuszewicz, R. Reuter, D. Sherrington. Ausmelt – Extracting Value from EAF dust, *Proceedings of EMC 2007, vol. III, Zinc and Lead*.-1194-1208.
- Kukurugya, F., T. Havlik, L. Parilak. Characterization of fine-grained wastes generated during carbon steel and stainless steel production *XX Int. Student's Day of Metallurgy Cracow*, 2013.
- Langova, S., D. Matysek. Zinc recovery from steel-making wastes by acid pressure leaching and hematite precipitation. *Hydrometallurgy*, 101, 2010. -171–173.
- Ma, N., J. B. Houser. Recycling of steelmaking slag fines by weak magnetic separation coupled with selective particle size screening. *J. of Cleaner Production*, 82, 2014. -221-231.
- Miklos, P. The Utilization of Electric Arc Furnace Slags in Denmark, *Proceedings of 2nd European Slag Conference, Duesseldorf*, 2013. -101-110.
- Motz, H.. Production and Use of Air-Cooled Blast Furnace and Steel Slags. *Proceedings of 3th European Slag Conference*, 2002.-7-20.
- Perederiya, I., V. G. Papangelakisa, M. Buarzaigab, I. Mihaylov, Co-treatment of converter slag and pyrrhotite tailings via high pressure oxidative leaching, *J. Hazard. Mat.*, 194, 2011. -399–406.
- Piatak, N. M., M. B. Parsons, R. R. Seal II. Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry*, 57, 2015. - 236–266.
- Proctor, D.M., K.A. Fehling, E.C. Shay, J.L. Wittenborn, C. Avent, R.D. Bigham, M. Connolly, B. Lee, T.O. Shepker, M.A. Zak. Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace, and electric arc furnace steel industry slags. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2000. - 1576–1582.
- Ren, Q, Y.J. Wang, S. Li. Technologies of steel slag and comprehensive utilization of resources. *J. Iron Steel Res.*, 40. 2012.-54-57.
- Solisio, C., A. Lodi, F. Veglio, 2002. Bioleaching of zinc and aluminium from industrial waste sludges by means of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Waste Manage.*, 22, -667–675.
- Trung, Z.H., F. Kukurugya, Z. Takacova, D. Orac, M. Laubertova, D. Miskufova. Acidic leaching both of zinc and iron from basic oxygen furnace sludge. *J. Hazard. Mat.*, 192, 2011.-1100–1107.
- Van Oss, H.G.. *Slag, Iron and Steel: U.S. Geological Survey, 2011 Minerals Yearbook*, 1, 2013. -69.1–69.9.
- Windt L.D., P. Chaurand, J. Rose. Kinetics of steel slag leaching: Batch tests and modeling. *Waste Manage.*, 31, 2011.- 225–235.
- WSA. World Steel Association. *Steel Statistical Yearbook, Worldsteel Committee on Economic Studies*, Brussels, 2011.
- Yi, H., G. Xu, H. Cheng, J. Wang, Y. Wan, H. Chen. An overview of utilization of steel slag. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 2012. - 791 – 801.
- Zhang C., J. Wang, J. Bai, Y. Zhao. Recovering of zinc from solid waste bearing sphalerite or zinc ferrite by mechano-chemical extraction in alkaline solution, *Procedia Environmental Sciences*, 16, 2012.- 786 – 790.
- Zhanga, C., J. Wanga, J. Baia, Y. Zhaob. Recovering of zinc from solid waste bearing sphalerite or zinc ferrite by mechano-chemical extraction in alkaline solution. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 2012. -786 – 790.
- Zulhan Z. Iron and Steelmaking Slags: Are They Hazardous Waste? *ASEAN Iron and Steel Sustainability Forum*, Nov., 2013.

Acknowledgements. This work was supported by the project FK-14/2015 at the University of Mining and Geology – Regulation No 9 for Scientific and Research Projects.

The article has been reviewed by Assoc.prof. N. Mincheva and recommended for publication by department "Chemistry".

BIOTECHNOLOGICAL CLEANING OF POLLUTED WATERS BY MEANS OF A SYSTEM PRODUCING LARGE AMOUNTS OF BIODEGRADABLE ORGANIC MATTER

Irena Spasova, Marina Nicolova, Plamen Georgiev, Stoyan Groudev

Department of Engineering Geoecology, University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", Sofia 1700, Bulgaria, spasova@mgu.bg

ABSTRACT. Acid drainage waste waters polluted by heavy metals, arsenic and sulphates were treated by means of a laboratory-scale passive system consisting of an alkalinizing limestone drain, a permeable reactive multibarrier (intended for microbial dissimilatory sulphate reduction, biosorption and additional chemical neutralization) and a constructed wetland arranged in a series. The main structure in this system was the multibarrier which was filled with a mixture of biodegradable organic substrates (mainly plant biomass, compost, cow manure) and was inhabited by different anaerobic microorganisms (mainly sulphate reducing bacteria and microorganisms metabolically connected with these bacteria). The treatment of the polluted waters by this system resulted in the removal of the heavy metals, arsenic and sulphates and in enrichment of the multibarrier effluents with soluble biodegradable organic compounds. The preliminary tests revealed that such waters will be suitable for electricity generation by means of a microbial fuel cell. The effluents from this cell were subjected to cleaning by means of the constructed wetland.

Key words: Passive systems, Multibarrier, Electricity generation

БИОТЕХНОЛОГИЧНО ПРЕЧИСТВАНЕ НА ЗАМЪРСЕНИ ВОДИ ПОСРЕДСТВОМ СИСТЕМА ПРОДУЦИРАЩА ГОЛЕМИ КОЛИЧЕСТВА БИОЛОГИЧНО РАЗГРАДИМА ОРГАНИЧНА МАТЕРИЯ

Ирена Спасова, Марина Николова, Пламен Георгиев, Стоян Грудев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, България, spasova@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Кисели дренажни отпадъчни води, замърсени с тежки метали, арсен и сулфати, бяха третираны посредством пропусклива реактивна мултибарьера (предназначена за микробна дисимилативна сулфат редукция, биосорбция и допълнителна химична неутрализация) и изкуствено мочурище, свързани в серия. Главната структура в тази система беше мултибарьерата, която беше запълнена със смес на биологично разградими органични субстрати (главно растителна биомаса, компост, говежда тор) и беше обитавана от различни анаеробни микроорганизми (главно сулфат – редуциращи бактерии и микроорганизми метаболитно свързани с тези бактерии). Третирането на замърсените води чрез тази система водеше до отстраняването на тежките метали, арсена и сулфатите и до набогатяване на изтичащите от мултибарьерата води с разтворими биоразградими органични съединения. Предварителните експерименти показаха, че такива води са подходящи за генериране на електричество посредством микробна горивна клетка. Водите, изтичащи от тази клетка, бяха подложени на пречистване чрез изкуственото мочурище.

Ключови думи: Пасивни ситеми, Мултибарьера, Генериране на електричество

Introduction

Acid drainage waters are persistent environmental problem at many active and abandoned mine sites. This phenomenon is connected with the oxidation of pyrite and other sulphide minerals as a result of which acidic waters containing sulphuric acid, dissolved heavy metals and solid iron precipitates are released to the environment. Toxic and radioactive elements such as arsenic and uranium are also solubilized from minerals containing these elements. In most cases the main role in these processes is played by different chemolithotrophic bacteria which are the prevalent inhabitants of these ecosystems (Hollberg and Johnson, 2001).

Several methods for treatment of acid mine waters exist, depending upon the volume of the effluents, the type and concentration of contaminants present. The most largely used method is connected with the chemical neutralization of the waters followed by the precipitation of metals. Such active treatment requires the installation of a plant with agitated

reactors, precipitators, clarifiers and thickeners with high costs for reagents, operation, maintenance and disposal of the resulting metals laden sludge. The only alternative of such high-cost schemes are the passive treatment systems (Cambridge, 1995; Costello, 2003; Johnson and Hallberg, 2005; Groudev et al., 2007).

These systems have been developed on the basis of naturally occurring biological and geochemical processes in order to improve the quality of the influent waters with minimal operation and maintenance costs. The main advantage of these systems over chemical neutralization is that large volumes of sludge are not generated, the contaminants being precipitated mainly as sulphides.

A wide range of passive treatment systems is available currently. This paper contains some data about the treatment of acid drainage waters polluted by heavy metals, arsenic and sulphates by means of a laboratory-scale passive system initially consisting of an alkalinizing limestone drain, a permeable

reactive multibarrier (intended for microbial dissimilatory sulphate reduction, biosorption and additional chemical neutralization) and a constructed wetland arranged in a series. However, on the basis of the results obtained during this study, a second variant of the passive system was developed. In this variant the rich-in-dissolved biodegradable organic compounds effluents from the multibarrier were treated by a microbial fuel cell for electricity generation, and the effluents from this cell were subjected to purification by means of the constructed wetland.

Materials and Methods

The laboratory-scale unit consisted of an alkalizing limestone drain, a permeable reactive multibarrier and a constructed wetland arranged in a series. The alkalizing drain was cylindrical plastic column 50cm high, with an internal diameter of 20 cm and a total volume of 15.7 l. 20 kg of limestone (with 98.1% CaCO₃) crushed to minus 10 mm particle size were put in this column. The permeable reactive multibarrier was also a plastic cylindrical column but 80 cm high, with an internal diameter of 30 cm, and volume of 56.5 l. The column was filled with organic matter consisting of spent mushroom compost, fresh leaf compost, animal manure and sawdust. These components contained their own viable indigenous microflora. Iron shaving were mixed with the organic matter to react with the excess of hydrogen sulphide produced in situ by the anaerobic sulphate-reducing bacteria. The decrease of the concentration of the hydrogen sulphide was necessary to avoid its inhibitory effect on the sulphate-reducing bacteria and other microorganisms inhabiting the multibarrier. Apart from the natural microflora of the organic substrates, inoculum containing such microorganisms was initially introduced into a nutrient solution containing (in g/l) : Na₂SO₄ 5.92, NH₄Cl 0.30, K₂HPO₄ 0.15, MgSO₄·7H₂O 0.50 and CaCl₂·2H₂O 0.10. The initial pH of the inoculated nutrient solution was adjusted to 4.5 and the multibarrier was filled with such solution. The inoculated multibarrier was put into a thermostate at 32°C for a period of 45 days. Sampling and analyses were carried out regularly using aliquot samples whose volume was replaced by distilled water.

The constructed wetland was a plastic vessel with rectangular form and a volume of 180 l (120 cm long, 60 cm wide and 25 cm deep). The bottom of the vessel was covered with a 20 cm layer consisting of a mixture of compost, soil with a high organic content, silt and sand. This layer was used to support the growth of the higher plants which were planted in the vessel, as well as a source of organic substances for the growth of the heterotrophic microorganisms which developed in this system. Water-torch (*Typha latifolia*) sod mast were placed in this layer, spaced evenly in the vessel, together with other emergent vegetation, mainly such related to the genus *Zygnemophyta*, as well as the water clover (*Marsilea*) were placed in the vessel which was filled with tap water. Fertilizers containing nitrogen, phosphorus and potassium in suitable forms were added to the vessel and artificial light was applied to enhance the growth of the vegetation. The vessel was maintained at 18-20°C in the course of two months. A stable biocenose developed during this period. Apart from the above-mentioned plants, the biocenose contained various microorganisms, protozoa, insects and other invertebrate organisms.

The microbial fuel cell was plexiglass rectangular container already described (Groudev et al., 2014). The feed stream, i.e. the multibarrier effluents, was supplied to the bottom anodic section of the container at rates varying in range of 10-50 ml/h and the effluent passed through the cathodic section and exited at the top continuously. Air was injected during the treatment to the cathodic section.

Elemental analysis of the water samples was performed by atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma spectrometry. The isolation, identification and enumeration of microorganisms were carried out by the classical physiological and biochemical tests (Karavaiko et al., 1988) and by the molecular PCR methods (Sanz and Köchling, 2007).

Results and Discussion

The pH of the mine waters was increased in the alkalizing limestone drain from the highly acidic values of 1.7-2.1 to values higher than 2.5-3.5 which facilitated their further treatment in the permeable reactive multibarrier (Table 1).

Table 1.
Data about the mine waters before and after treatment by the permeable reactive multibarrier

| Parameters | Before treatment | After treatment | Permissible levels for waters used in agriculture and industry |
|--|------------------|-----------------|--|
| pH | 2.51 – 3.74 | 6.71 – 7.65 | 6 – 9 |
| Eh, mV | +384) – (+572) | (-97) – (-245) | - |
| Diss. O ₂ , mg/l | 0.2 – 0.8 | 0.1 – 0.2 | 2 |
| Solids, mg/l | 41 – 148 | 23 - 104 | 100 |
| Chemical oxygen demand (COD),mg | 21 - 53 | 320 - 710 | 40 |
| SO ₄ ²⁻ mg ^l /l | 392 - 1980 | 170 - 640 | 400 |
| Cu, mg/l | 3.7 - 41 | < 0.5 | 0.5 |
| Zn, mg/l | 1.7 - 32 | < 0.5 | 10 |
| Cd, mg/l | 0.01 – 0.17 | < 0.01 | 0.02 |
| Ni, mg/l | 0.9 – 7.1 | < 0.5 | 0.5 |
| Co, mg/l | 0.6 – 4.8 | < 0.5 | 0.5 |
| Pb, mg/l | 0.08 – 0.32 | < 0.1 | 0.2 |
| Fe, mg/l | 95 – 1430 | < 1 - 12 | 5 |
| Mn, mg/l | 6.8 - 77 | < 0.5 – 3.7 | 0.8 |
| As, mg/l | 0.05 – 0.32 | < 0.01 - 0.1 | 0.2 |

It was found that an efficient removal of pollutants from the water being treated was achieved in the multibarrier even at dilution rates as high as 0.3-0.5 h⁻¹. The residual concentrations of pollutants in most cases were decreased below the relevant permissible levels for waters intended for use in agriculture and/or industry. This was due to different biological, chemical and physico-chemical processes but the main role was played by the microbial dissimilatory sulphate reduction. This conclusion was made on the basis of the data about the generation of hydrogen sulphide, the significant decrease of the concentration of sulphate ions and of the levels of redox potential (Eh), as well as about the increase of

the number of sulphate-reducing bacteria, the level of the pH and the content of insoluble sulphides of the heavy metals and arsenic in the multibarrier. These heavy metals and the arsenic were precipitated mainly as very fine particles of the relevant sulphides. However, portions of these pollutants were precipitated mainly as hydroxides and carbonates or were removed as a result of their sorption by the organic matter in the multibarrier.

At the same time, the concentrations of organic compounds in the waters treated by the multibarrier (expressed in the Table 1 as a chemical oxygen demand) increased considerably with respect to these concentrations before treatment. This was connected with the much higher concentrations of different saprophytic microorganisms in the multibarrier (Table 2).

Table 2.
Microflora of the mine waters before and after their treatment by the permeable reactive multibarrier

| Microorganisms | Before treatment | After treatment |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | Cells/ml | |
| Fe ²⁺ - oxidizing chemolithotrophs (pH 2) | 10 ⁴ - 10 ⁸ | 0 - 10 ¹ |
| Aerobic heterotrophic bacteria | 10 ¹ - 10 ⁴ | 10 ¹ - 10 ³ |
| Cellulose - degrading aerobes | ND - 10 ¹ | 0 - 10 ¹ |
| Anaerobic heterotrophic bacteria | ND - 10 ² | 10 ⁴ - 10 ⁸ |
| Cellulose - degrading anaerobes | ND - 10 ¹ | 10 ⁴ - 10 ⁶ |
| Sulphate - reducing bacteria | ND - 10 ⁸ | 10 ⁶ - 10 ⁸ |
| Fe ³⁺ - reducing bacteria | ND - 10 ⁸ | 10 ² - 10 ⁴ |
| Bacteria fermenting sugars with gas production | ND | 10 ³ - 10 ⁷ |
| Ammonifying bacteria | ND | 10 ² - 10 ⁴ |
| Denitrifying bacteria | ND | 10 ² - 10 ³ |
| Methane - producing bacteria | ND | 10 ² - 10 ⁴ |

Note: ND = not detected

These saprophytes degraded the biopolymeric organic compounds and provided the sulphate-reducing bacteria with suitable monomeric organic sources of carbon and energy. The concentration of ammonium ions in the multibarrier was also increased due to the ammonification of the organic matter. The concentration of phosphate ions were also increased mainly due to the solubilization of a portion of the phosphate present in the spent mushroom compost. The organic substrates in the multibarrier were slowly degradable and supported microbial growth over the long experimental period of about 14 months. It was found that the substrate utilization during this period was about 40%.

The multibarrier effluents during the first 3-4 months since the start of this experiment were subjected to the treatment for the removal of the dissolved organic compounds, ammonium and phosphate ions by the constructed wetland. This treatment was very successful and the concentrations of these components in the wetland effluents were decreased below the relevant permissible levels. At the same time, the preliminary tests revealed that the multibarrier effluents were very suitable for electricity generation by means of microbial fuel cells. It was also found that these effluents contained some

electrochemically active microorganisms. Some of these microorganisms were able to transfer electrons from the organic substrates in the multibarrier directly to the anode of the microbial fuel cell used in this study. Some other microorganisms present in the multibarrier effluents, mainly sulphate-reducing bacteria (Table 3), were able to perform the electron transfer by means of secreted metabolites, such as the hydrogen sulphide. For that reason, some multibarrier effluents containing both soluble organic substrates and the relevant microorganisms were directly used for electricity generation in the microbial fuel cell constructed for this purpose. However, apart from this way of treatment, in some cases the multibarrier effluents were additionally inoculated with some electrochemically active microorganisms and then were directed to the microbial fuel cell.

Table 3.
Sulphate - reducing bacteria in the effluents from the permeable reactive multibarrier

| Sulphate - reducing bacteria | Cells/ml |
|---|-----------------------------------|
| Desulfovibrio (mainly <i>D. desulfarions</i>) | 10 ⁵ - 10 ⁷ |
| Desulfobulbus (mainly <i>D. elongatus</i>) | 10 ³ - 10 ⁷ |
| Desulfococcus (mainly <i>D. postgatei</i> but also some non - identified species) | 10 ² - 10 ⁵ |
| Desulfobacter (<i>D. multivorans</i>) | 10 ² - 10 ⁶ |
| Desulfotomaculum (<i>D. nigrificans</i> and some non-identified species) | 10 ¹ - 10 ³ |
| Desulfosarcina (<i>D. variabilis</i>) | 10 ³ - 10 ⁵ |
| Desulfomonas (mainly non - identified species) | 10 ² - 10 ⁴ |

The preliminary test revealed that such waters are suitable for electricity generation by means of the microbial fuel cell used in this study (Table 4).

Table 4.
Data about the electricity generation in the microbial fuel cell (MFC)

| Parameters | Values |
|-------------------------------------|-----------------|
| Influents in the MFC; COD, mg/l.d | 300 - 700 |
| pH | 6.90 - 7.35 |
| Eh, mV | (-210) - (-235) |
| Temperature, °C | 28 - 32 |
| Effluents from MFC; COD, mg/l.d | 15 - 250 |
| COD used in the MFC, mg/l.d | 255 - 550 |
| % from the initial | 64 - 95 |
| Current density, mA/cm ² | 0.077 - 0.180 |
| Voltage of the open circuit, mV | 82 - 175 |
| External resistance, ohm | 20 - 100 |
| Power, mW/m ² | 230 - 930 |

The effluents from this cell still contained some dissolved organic compounds in total concentrations higher than the relevant permissible levels. However, these residual dissolved organic compounds were efficiently decreased to total concentrations below the permissible level by means of treatment in the constructed wetland.

Acknowledgements: The authors expressed their gratitude to the National Science Fund of Bulgaria for the financial support connected with this study.

References

- Cambridge, M., 1995. Use of passive system for the treatment and remediation of mine outflows and seepage, *Minerals Industry International*, May 1995, 35-42.
- Costello, C., 2003. *Acid Mine Drainage: Innovative Treatment technologies*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington.
- Groudev, S.N., Georgiev, P.S., Spasova, I.I. and Nikolova, M.V., 2007. Bioremediation of acid mine drainage in an uranium deposit, *Advanced Materials Research*, 20-21, 248-257.
- Sanz, J.I. and Köchling, T., 2007. Molecular biology techniques used in wastewater treatment: an overview, *Process Biochem.*, 42, 119-133.
- Hallberg, K.B. and Johnson, D.B., 2001. Biodiversity of acidophilic microorganisms, *Advances of Applied Microbiology*, 49, 37-84.
- Johnson, D.B. and Hallberg, K.B., 2005. Acid mine drainage remediation options :a review, *Science of the Total Environment*, 338, 3-14.
- Karavaiko, G.I., Rossi, G., Agate, A.D., Groudev, S.N., and Avakyan, Z.A. (Eds.), 1988. *Biogeotechnology of Metals, Manual*. Center for International Projects GKNT, Moscow.
- Groudev, S.N., Georgiev, P.S., Spasova, I.I. and Nicolova, M.V., 2014. Decreasing the contamination and toxicity of a heavily contaminated soil by in situ bioremediation, *Journal of Geochemical Exploration*, 144, 374-379.

The article has been reviewed by Prof. Ignat Abrashev and recommended for publication by Department "Engineering geoecology".

PREVENTION OF THE GENERATION OF ACID DRAINAGE WATERS IN A HEAP CONSISTING OF URANIUM-BEARING MINING WASTES

Stoyan Groudev, Irena Spasova, Marina Nicolova, Plamen Georgiev

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", Sofia 1700, groudev@mgu.bg

ABSTRACT. The generation of heavily polluted acid mine drainages was an essential environmental problem in most of the Bulgarian uranium deposits after the end of their industrial scale development. Different methods to prevent this generation were tested and one of the most efficient of them is present in this paper. An experimental heap consisting of about 550 tons of rich-in-pyrite mining wastes located in the uranium deposit Curilo was a site, after rainfall, of generation of drainage waters with a pH in the range of about 1.5 – 3.5 and polluted by radionuclides, heavy metals, arsenic and sulphates. The generation was connected with the presence of numerous populations of acidophilic chemolithotrophic bacteria which oxidized the pyrite, the other sulphides and uranium present in the heap and the products of the relevant oxidation reactions solubilized in the drainage waters. The inhibition of this process was achieved by the construction of an about 40 – 45 cm layer consisting of a mixture of soil, solid biodegradable organic substrates (plant compost, animal manure, straw) and crushed limestone to form a heap cover with a slightly alkaline pH (about 7.5 – 8). Some herbaceous plants were sowed in this cover. This new ecosystem was inhabited by a microbial community consisting mainly of different heterotrophic microorganisms and by periodic addition of limestone was made not suitable for acidophilic chemolithotrophic bacteria.

Key words: Acid drainage, Uranium, Mining wastes

ПРЕДОТВРЯВАНЕ НА ГЕНЕРИРАНЕТО НА КИСЕЛИ ДРЕНАЖНИ ВОДИ В ХАЛДА, СЪСТОЯЩА СЕ ОТ УРАН-СЪДЪРЖАЩИ МИННИ ОТПАДЪЦИ

Стоян Грудев, Ирена Спасова, Марина Николова, Пламен Георгиев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, България, e-mail: groudev@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Генерирането на тежко замърсени кисели руднични дренажни води беше съществен екологичен проблем в повечето от българските уранови находища след прекратяването на тяхното промишлено разработване. Различни методи за да се предотврати това генериране бяха тестирани и най-ефикасният от тях е представен в тази публикация. Експериментална халда, състояща се от около 550 тона богати на пирит минни отпадъци, разположена в урановото находище Курило, беше след дъждове обект за генериране на дренажни води с рН в областта около 1.5 – 3.5 и замърсени с радионуклиди, тежки метали, арсен и сулфати. Генерирането беше свързано с присъствието на многочислени популации на ацидофилни хемолитотрофни бактерии, които окисляваха пирита, другите сулфиди и урана в халдата, както и някои от разтворените в дренажните води продукти от съответните окислителни реакции. Инхибирането на този процес беше постигнато чрез конструирането на около 40 – 45 cm пласт, състоящ се от смес на почва, твърди биологично разградими органични субстрати (растителен компост, животински тор, слама) и натрошен варовик, за да се образува върху халдата покривен пласт със слабо алкално рН (около 7.5 – 8). Някои тревисти растения бяха насадени в този покривен пласт. Тази нова екосистема беше обитавана от микробно съобщество, състояща се главно от различни хетеротрофни микроорганизми, като чрез периодично внасяне на варовик този пласт беше поддържан неподходящ за ацидофилните хемолитотрофни бактерии.

Ключови думи: Кисели дренажни води, Уран, Минни отпадъци

Introduction

The uranium deposit Curilo, located in a short distance from the capital city Sofia, for a long period of time was a site of intensive mining activities including both open-pit and underground techniques as well as in situ leaching of uranium. The mining operations were ended in 1990 but until recently both the surface and ground waters and soils within and near the deposit were heavily contaminated with radionuclides (mainly uranium and radium) and toxic heavy metals (mainly copper and zinc but also cadmium, lead, nickel, cobalt, molybdenum, iron) and arsenic. The main sources of these contaminants were some dumps and heaps consisting of mining wastes which only few years ago were subjected to an efficient recultivation. These dumps and heaps were inhabited by different chemolithotrophic bacteria which oxidized the pyrite, sulphide minerals and the tetravalent uranium present in

the mining waters, generating in this way acid drainage waters containing the contaminants above-mentioned in soluble forms (most of them mainly as the relevant sulphates but lead as complexes with some organic acids).

Different methods to prevent and/or inhibit this generation were tested and one of the most efficient of them is present in this paper.

Materials and Methods

An experimental heap consisting of about 550 tons of rich-in-pyrite mining wastes located in the Curilo deposit was a site, after rainfall, of generation of drainage waters with a pH in the range of about 1.5 – 3.5 and polluted by radionuclides, heavy metals, arsenic and sulphates.

Data about the chemical composition of the mining wastes and their essential geotechnical parameters are shown in Tables 1 and 2, respectively. Pyrite was the main ore mineral. Uranium was present mainly as uraninite, nasturan, torbernite. Chalcopyrite was the main copper-bearing mineral but some secondary copper sulphides such as covellite and chalcocite were also present, together with some copper oxide minerals. Zinc was present mainly as sphalerite, and lead mainly as galena. Arsenopyrite was the main arsenic-bearing mineral. Quartz was the main mineral of the host rock.

Table 1.

Data about the chemical composition of the mining wastes

| Component | Content | Component | Content |
|--------------------------------|-----------|-----------|---------|
| SiO ₂ | 68.6 % | Cu | 815 g/t |
| Al ₂ O ₃ | 5.94 % | Zn | 541 g/t |
| CaO | 0.35 % | Cd | 28 g/t |
| MgO | 0.18 % | Pb | 419 g/t |
| S total | 1.61 % | Ni | 102 g/t |
| S sulphidic | 1.16 % | Co | 88 g/t |
| Fe | 3.98 % | Mo | 51 g/t |
| U | 149 g/t | Mn | 591 g/t |
| Ra | 122 Bq/kg | As | 104 g/t |

Table 2.

Essential geotechnical parameters of the mining wastes

| Parameters | Value |
|---|-------|
| pH(H ₂ O) | 2.75 |
| Bulk density, g/cm ² | 1.69 |
| Specific density, g/cm ² | 2.81 |
| Net neutralization potential, kg CaCO ₃ /t | -23 |
| Porosity, % | 44 |
| Permeability, cm/h | 32 |

The elemental analysis of the heap effluents was done by atomic adsorption spectrometry and induced coupled plasma spectrometry. Sulphate was determined photometrically. The radioactivity of the samples was measured, using the solid residues remaining after their evaporation, by means of a low background gamma-spectrometer ORTEC (HpGe-detector with a high distinguishing ability).

The main geotechnical characteristics of the heap, such as permeability and wet bulk density, were measured in situ using sand-core method (U.S. Environmental Protection Agency, 1991). True density measurements were carried out in the laboratory using undisturbed core samples. Such samples were also used for determination of their acid generation and net neutralization potentials using static acid-base accounting tests.

The isolation, identification and enumeration of the microorganisms were carried out by methods described elsewhere (Karavaiko et al., 1988; Johnson and Hallberg, 2003; Escobar et al., 2008).

The inhibition of the generation of acid drainage waters was achieved by means of construction of an about 40 – 45 cm cover on the mining wastes. A mixture of a slightly leached cinnamonic forest soil (which is typical for this region), with some solid biodegradable organic substrates (plant compost, animal manure, straw) and crushed limestone, was used to form this heap cover with a slightly alkaline pH (about 7.5 – 8).

The main component of the heap cover, i.e. the slightly leached cinnamonic forest soil, had pH of 6.8 (in H₂O) and contained 1.90 % humus, 78.1 % SiO₂, 2.35 % Fe₂O₃, 0.10 % total nitrogen, 2.21 % K₂O, 0.15 % P₂O₅ as the essential components. The soil contained viable microflora which practically was the main source of microorganisms in the constructed cover on the mining wastes. The fertility of the soil cover was enhanced by adding compost to the soil at amounts of 10 – 20 % on dry weight.

The preparation of the compost, i.e. the procedure of composting, was carried out with a mixture consisting of plant (leaf) biomass, animal manure, cinnamonic forest soil and a biofertilizer obtained by processing of activated sludge from the system for municipal wastewater treatment (Nicolova et al., 2012). The components were mixed in a ratio of 7:1:1:1 on dry weight.

The batches of compost produced in this way had pH of about 6.8 – 7.1 and contained 50 – 55 % dry substances, with 40 – 45 % ash content and 55 – 60 % organic content (with 40 – 45 % organic carbon and nitrogen content of 2.0 – 2.5 % at a ratio of C:N of about 20 (all these contents are on dry weight). The moisture of the different batches of compost was about 45 – 50 %.

The heap cover contained some non-ferrous metals (Cu, Zn, Pb, Ni, Co) but each of them in concentrations lower than 50 mg/kg on dry weight)

Results and Discussion

The generation of acid drainage waters in the heap before its recultivation was connected with the activity of the indigenous microorganisms, mainly of the acidophilic chemolithotrophic bacteria, which oxidize the pyrite and other sulphide minerals producing in situ diluted solutions of sulphuric acid containing dissolved heavy metals, uranium and arsenic as the main toxic pollutants. Radium was only slightly soluble in these highly acidic solutions, mainly in the form of complexes with some organic compounds.

The mesophilic chemolithotrophic bacteria *At. ferrooxidans* and *L. ferrooxidans* were the main species participating in these oxidation processes but some moderate thermophiles (mainly *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*) were also involved, although in lower extent (Table 3).

Table 3.

Microflora composition of the heap consisting of mining wastes

| Microorganisms | Cells/g dry sample |
|---|-----------------------------------|
| <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> | 10 ⁵ – 10 ⁸ |
| <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> | 10 ² – 10 ⁶ |
| <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> | 10 ⁴ – 10 ⁸ |
| Moderately thermophilic chemolithotrophic bacteria (<i>Thiobacillus caldus</i> , <i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>) | 0 – 10 ⁴ |
| Extremely thermophilic archaea (<i>Sulfolobus</i> , <i>Acidianus</i>) | 0 |
| Chemolithotrophic bacteria growing at neutral and alkaline pH (<i>Thiobacillus thioparus</i> , <i>T. neapolitanus</i> , <i>T. novellus</i> , <i>T. denitrificans</i>) | 10 ¹ – 10 ³ |
| Heterotrophic bacteria | 0 – 10 ³ |
| Fungi | 0 – 10 ² |

The soil cover constructed on the mining wastes was a completely different ecosystem enriched in biodegradable organic substances, with a neutral pH (in the range of 6.8 – 7.1) and practically free of radionuclides and dissolved heavy metals and arsenic (Table 4). This cover had a microflora composition typical for the rich-in-organic fat lands (Table 5). The content of chemolithotrophic bacteria in this cover was quite low and consisted of species able to grow at pH values close to the neutral point. Some herbaceous plants grew well on the cover.

Table 4.
Chemical composition of the soil cover formed on the heap consisting of mining wastes

| Parameters | Values |
|-------------------------------------|-------------|
| pH (H ₂ O) | 6.8 – 7.1 |
| Organic substance (including humus) | 3.8 – 4.7 % |
| Total nitrogen | 0.23 % |
| SiO ₂ | 76.1 % |
| Al ₂ O ₃ | 12.2 % |
| Fe ₂ O ₃ | 2.01 % |
| P ₂ O ₅ | 0.11 % |
| K ₂ O | 1.61 % |
| CaO | 0.54 % |
| MgO | 0.37 % |

Table 5.
Microflora composition of the soil cover formed on the heap consisting of mining wastes

| Microorganisms | Cells/g dry soil |
|--|---------------------------------------|
| Aerobic heterotrophic bacteria | 3.10 ⁸ – 8.10 ⁸ |
| Cellulose-degrading bacteria | 3.10 ⁶ – 2.10 ⁷ |
| Nitrifying bacteria | 9.10 ⁵ – 6.10 ⁶ |
| “Silicate” bacteria | 5.10 ⁵ – 4.10 ⁶ |
| Ammonifying bacteria | 6.10 ⁶ – 8.10 ⁷ |
| Nitrogen-fixing bacteria | 9.10 ⁴ – 7.10 ⁶ |
| Anaerobic heterotrophic bacteria | 6.10 ⁴ – 1.10 ⁶ |
| Fungi | 7.10 ⁵ – 2.10 ⁷ |
| Chemolithotrophic S-oxidizing bacteria | 4.10 ¹ – 2.10 ⁴ |

The construction of the soil cover deeply changed the environmental conditions in the mining wastes located below this cover. The former heap of mining wastes changed into a mainly anaerobic ecosystem, with a neutral pH, i.e. a system unfavourable for the growth and activity of the acidophilic, mainly aerobic, chemolithotrophic bacteria. The former typical mineral ecosystem gradually was enriched in organic compounds transported from the soil cover by the drainage waters. This new anaerobic system containing biodegradable organic substrates at almost neutral pH was inhabited mainly by different sulphate-reducing bacteria. The metabolism of these bacteria was connected with the process of the microbial dissimilatory sulphate reduction, which generated hydrogen sulphide (H₂S) as an essential product. The hydrogen sulphide precipitated efficiently as the relevant sulphide each heavy metal penetrated into this anaerobic zone by the drainage waters from the top soil cover. The soluble hexavalent uranium was reduced and precipitated as the insoluble tetravalent form.

As a result of these deep changes, the effluents from the heap of mining wastes after rains were with a composition completely acceptable with respect to the current environmental standards (Table 6).

Table 6.
Chemical composition of the heap effluents before and after the recultivation of the heap

| Parameters | Before treatment | After recultivation | Permissible levels |
|-------------------------------|------------------|---------------------|--------------------|
| pH | 1.54 – 3.52 | 6.5 – 7.1 | 6 – 9 |
| Diss. O ₂ , mg/l | 1.9 – 4.4 | 1.4 – 2.3 | 2 |
| TDS, mg/l | 842 – 2394 | 745 – 1250 | 1500 |
| Solids, mg/l | 41 – 125 | 37 – 95 | 100 |
| Diss. C _{org} , mg/l | 0.3 – 0.9 | 21 – 46 | – |
| Sulphates, mg/l | 451 – 1465 | 280 – 415 | 400 |
| U, mg/l | 0.32 – 3.74 | 0.21 – 0.51 | 0.6 |
| Ra, Bq/l | 0.05 – 0.37 | < 0.10 | 0.15 |
| Cu, mg/l | 0.77 – 7.12 | < 0.5 | 0.5 |
| Zn, mg/l | 1.22 – 15.4 | 0.3 – 1.4 | 10 |
| Cd, mg/l | 0.02 – 0.10 | < 0.02 | 0.02 |
| Pb, mg/l | 0.15 – 0.64 | < 0.10 | 0.2 |
| Ni, mg/l | 0.32 – 1.20 | 0.08 – 0.28 | 0.5 |
| Co, mg/l | 0.25 – 1.07 | 0.10 – 0.23 | 0.5 |
| Fe, mg/l | 152 – 1252 | 4 – 31 | 5 |
| Mn, mg/l | 0.9 – 14.6 | 0.3 – 0.8 | 0.8 |
| As, mg/l | 0.05 – 0.37 | < 0.10 | 0.1 |

Acknowledgements: The authors expressed their gratitude to the National Science Fund of Bulgaria for the financial support connected with this study.

References

- Escobar, B., Bustos, K., Morales, G. and Salazar, O., 2008. Rapid and specific detection of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans* by PCR, Hydrometallurgy, 92, 102 – 106.
- Johnson, D.B. and Hallberg, K.B., 2003. The microbiology of acidic mine waters, Res. Microbiol., 154, 446 - 473.
- Karavaiko, G.I., Rossi, G., Agate, A.D., Groudev, S.N. and Avakyan, Z.A. (Eds.), 1988. Biogeotechnology of Metals, Manual, Center for International Projects GKNT, Moscow.
- Nicolova, M.N., Spasova, I.I., Georgiev, P.S. and Groudev, S.N., 2012. Bacterial leaching of activated sludge for recovery of non-ferrous metals and fertilizer for agriculture, Annual of the University of Mining and Geology, Sofia, part II, 162 – 165.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1991. Description and Sampling of Contaminated Soils – A Field Guide (EPA/625/12 – 91/002 Technology Transfer), Centre for Environmental Research Information, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio.

The article has been reviewed by Assoc. Prof. D. Monev and recommended for publication by Department “Engineering geocology”.

POSSIBLE USE OF METAL-MODIFIED CLINOPTILOLITE FOR CHROMIUM REMOVAL FROM WASTEWATER

Marinela Panayotova

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, marichim@mgu.bg

ABSTRACT. Chromium and its compounds are widely used in many industries such as metallurgy, metal finishing, production of chemicals. The effluent from these industries contain hexavalent chromium, Cr(VI), at concentrations ranging from tens to hundreds of mg/L. Different methods have been proposed for Cr(VI) removal from wastewater, such as: chemical reduction followed by precipitation, solvent extraction, ions exchange, electrochemical reduction and precipitation, membrane processes. These methods are cost intensive and are often unaffordable for large scale treatment of wastewater that is rich in Cr(VI). Zeolites are an appropriate material for removing heavy metal ions from wastewater because of their relatively low price coupled with the harmlessness of their exchangeable ions. Natural and metal modified - with Cu (II), Fe(II), Fe(III) and Pb(II) - Bulgarian zeolite clinoptilolite from East Rhodopes region has been studied for its ability to remove chromium oxyanions from model wastewater. It has been found that natural and Cu(II) - modified zeolite possesses negligible ability to uptake Cr(VI) from soft neutral model industrial wastewater. Zeolite's modification by its pre-treatment with Fe(II), Fe(III) and Pb(II) solutions increases its uptake capacity. Pb-modified zeolite removes over 95 % of available Cr(VI) in one step for 30 min at initial Cr(VI) concentration of 30 mg/L and pH=6. Over 45 % of available Cr(VI) were removed in one step for 30 min at initial Cr(VI) concentration of 10 mg/L and pH=6 by Fe(III) modified zeolite. These facts could be a basis for using this natural clinoptilolitic rock to remove in consecutive steps firstly Pb(II) or Fe(III) ions and then already loaded zeolite to be used for Cr(VI) removal. Having in mind results obtained, it can be stated that chromium removal decreases with increasing the pH value of wastewater, subjected to treatment. The zeolite uptake capacity increases with increase in pollutant's initial concentration. Kinetics of Cr uptake by Fe(II) and Fe(III) modified zeolite obeys the pseudo-first order kinetic equation for adsorption. This fact, together with the correlation that was found between Cr uptake and Na⁺ and K⁺ release into solution, shows the importance of ions-exchange processes in Cr immobilisation by iron-modified zeolite. Kinetics of Cr uptake by Pb-modified zeolite is described by the equation for the first order irreversible reactions. The findings support the idea for mechanism of the surface chemical precipitation of PbCrO₄.

Key words: zeolite, wastewater, chromium (VI)

ВЪЗМОЖНО ИЗПОЛЗВАНЕ НА КЛИНОПТИЛОЛИТ, МОДИФИЦИРАН С МЕТАЛИ, ЗА ОТСТРАНЯВАНЕ НА ХРОМ ОТ ОТПАДЪЧНИ ВОДИ

Маринела Панайотова

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, marichim@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Хромът и неговите съединения са широко използвани в много отрасли като металургия, обработване на метали, производство на химикали. Отпадъчните течни потоци от тези индустрии съдържат шествалентен хром, Cr (VI), в концентрации, вариращи от десетки до стотици mg/L. Предложени са различни методи за отстраняване на Cr (VI) от отпадъчни води, като: химична редукция, последвана от утаяване; екстракция с разтворител; йонен обмен; електрохимични процеси, директно утаяване, мембранни процеси. Тези методи са сравнително скъпи и често са икономически неефективни за пречистване на големи обеми отпадъчни води, замърсени с Cr (VI). Зеолитите са подходящ материал за отстраняване на тежки метални йони от отпадъчни води, поради тяхната относително ниска цена, съчетана с факта, че обменните им йони са безопасни. Естествен и модифициран с Cu (II), Fe(II), Fe(III) и Pb(II) български зеолит клиноптилолит от региона на Източните Родопи е изследван за способността му да отстрани хромни оксианиони от моделна отпадъчна вода. Установено е, че природният и модифицираният с Cu (II) зеолит притежава ниска способност да имобилизира Cr (VI) от мека неутрална промишлена отпадъчна вода. Модифицирането на зеолита чрез предварителното му обработване с разтвори на Fe(II), Fe(III) и Pb(II) увеличава капацитета му да задържи Cr. Зеолитът, модифициран с Pb отстранява над 95 % от първоначално наличния Cr(VI) при еднократно третиране в продължение на 30 min, при 30 mg/L начална концентрация на Cr(VI) и pH=6. Над 45 % от наличните Cr(VI) йони се отстраняват в един етап за 30 min при 10 mg/L начална концентрация на Cr(VI) и pH=6 с помощта на Fe(III)-модифициран зеолит. Тези факти могат да бъдат основа за използване на природен клиноптилолит за отстраняване в последователни стъпки първо на Pb (II) или Fe (III) йони и след това - на Cr (VI). На базата на получените резултатите може да се каже, че ефективността на отстраняването на хром намалява с увеличаване на pH стойността на отпадъчните води, подложени на третиране. Капацитетът на зеолита да имобилизира замърсителя нараства с увеличаване на първоначалната концентрация на замърсителя. Кинетика на имобилизация на Cr от зеолит, модифициран с Fe(II) и Fe(III) се подчинява на псевдо-първи порядък кинетично уравнението за адсорбция. Този факт, заедно с корелацията, намерена между задържането на Cr и изпускането на Na⁺ и K⁺ в разтвора, показва важноста на йоно-обменните процеси в имобилизацията на Cr. Кинетика на задържане на Cr от Pb-модифициран зеолит се описва от уравнението за първи порядък за необратими реакции. Резултатите подкрепят идеята за механизъм на повърхностно химично утаяване на PbCrO₄.

Ключови думи: зеолит, отпадъчна вода, хром (VI)

Introduction

Many industries can be source of wastewater, polluted by chromium and its compounds, such as metals' extraction (mining, mineral processing, metallurgy); metal finishing;

production of chemical compounds (dyes, chromate colour pigments, corrosion inhibition pigments, inks, certain glues); industrial use of chromium compounds (in glass and ceramics, in tanning of leather, in textile dyeing and wood preserving industries). The effluent from these industries contain

hexavalent chromium, Cr(VI), at concentrations ranging from tens to hundreds of mg/L - fortunately - most of them in the low edge of the range. Chromium (VI) is known to be more toxic to humans, animals, and plants, and more mobile in the environment than chromium (III). Water insoluble Cr(III) compounds and chromium metal are not considered a health hazard, while the toxicity, carcinogenic and mutagenic properties of Cr(VI) are well known (IARC, 1982).

Different methods have been proposed for Cr(VI) removal from wastewater, such as: chemical reduction followed by precipitation (Su and Ludwig, 2005), solvent extraction (Cooney et al., 1992), ions exchange (Rengaraj et al., 2003), electrochemical reduction and precipitation (Rayman and White, 2009), membrane processes (Alliane et al., 2001; Peng et al., 2005; Mousavi et al., 2009). These methods are cost intensive and are unaffordable for large scale treatment of wastewater that is rich in Cr(VI). Adsorption using the activated carbon is an effective and quite popular method for treating the industrial effluents polluted with Cr (VI) (Selvi et al., 2001; Leinonen and Lehto, 2001). The cost associated with use of the commercial activated carbon is very high which makes the adsorption process expensive. Cost effective alternate adsorbents for treatment of Cr(VI) contaminated waste streams are needed. Different low cost adsorbents have been studied - hazelnut shell (Cimino et al., 2000), leaves (Babu and Gupta, 2008), loamy sand soil (Fonseca et al., 2009), iron oxide coated sand (Dhagat et al., 2013).

Zeolites are an appropriate material for removing heavy metal ions from wastewater because of their relatively low price coupled with the harmlessness of their exchangeable ions. Behaviour of Greek natural zeolite-clinoptilolite towards chromium was studied with a positive result (Loizidou et al., 1992). On the other hand, it is accepted that anions were not adsorbed by the zeolites (Zamzow et al., 1990; Silva et al., 2008). In order to improve their uptake capacity for Cr(VI) species, zeolites were modified in different ways – with metal ions (Bolortamir and Egashira, 2008) and organic compounds (Warchol et al., 2006; Leyva-Ramos et al., 2008). Chromium and Cu(II) co-removal by use of fluidized sand columns has been described (Sun et al., 2007). Metal modified zeolites (MMZs) can be obtained by two ways: a) simple ion-exchange of zeolite ions with metal ions with great affinity for the Cr (VI) oxyanions; b) formation on the zeolite of metal oxide species allowing direct adsorption and further retrieval of oxyanions (Figueiredo and Quintelas, 2014). Chromate / dichromate salts of Ag(I), Al(III), Ba(II), Fe(II) or Fe(III), Hg(II), Pb(II) and Zn(II) are insoluble, so it is expected that zeolites exchanged with these cations, would be able to immobilize Cr (VI) oxyanions.

Bulgaria is rich in zeolites. That is why, this paper is devoted to a study on the possibility to use natural and modified Bulgarian zeolite for removing Cr(VI) from industrial wastewater.

Methods and materials

Natural Bulgarian zeolitic rock from East Rhodopes region, containing mainly clinoptilolite was used. Its chemical composition was the following, in mass %: SiO₂ – 68.70, Fe₂O₃ – 2.28, TiO – 0.15, Al₂O₃ – 11.83, CaO – 2.66, MgO – 0.76,

MnO – 0.04, Na₂O – 1.60, K₂O – 4.01, P₂O₃ – 0.14, SO₃ – 0.225, ignition loss – 7.62, totalling – 100.02. Composition of zeolite was determined by means of classical silicate analysis. Cation-exchange capacity of clinoptilolite, determined as described by other authors (Kallo and Sherry, 1988), was 134.30 meq/100 g.

The zeolite was modified by placing it in contact (at solution to mass of zeolite ratio of 1 L: 50 g) with 0.1 M solutions of Cu²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, and Fe³⁺, obtained correspondingly by dissolving CuCl₂·2H₂O, Pb(NO₃)₂, Fe(SO₄)₂·6H₂O and FeCl₃ (all p.a.) in distilled water. Initially suspension was stirred for 8 hours and then - left for 1 week. To prepare Fe(III)-modified zeolite, the procedure generally proposed by Du and co-authors (2012) was modified and used. The pH of the suspension of zeolite with FeCl₃ solution was adjusted to pH 6 by addition of 5M NaOH solution, the mixture was allowed to settle and the supernatant - removed. The solid was washed with distilled water till obtaining a negative result from qualitative reactions for determining modifying reagents in the water released after the washing. Then the modified zeolites were dried at 95 °C. Thus zeolites – CL-Cu, CL-Pb, CL-Fe(II) and CL-Fe(III) were obtained.

A stock solution containing 1000 mg/L of Cr(VI) was prepared by dissolving potassium chromate (K₂CrO₄) in distilled water. This solution was diluted with distilled water as required to obtain the solutions with concentrations of 5, 10 and 30 mg/L of Cr(VI). The average concentration of calcium (Ca²⁺) and magnesium (Mg²⁺) ions in natural Bulgarian water are around 70 and 27 mg/L correspondingly. In order to take into account the impact of water hardness ions, they were added to the prepared solutions as corresponding amounts of CaCl₂ and Mg(NO₃)₂·6H₂O so as to give Ca²⁺ and Mg²⁺ correspondingly 100 and 30 mg/L. The solution pH was adjusted by adding 0.1 M HCl and 0.1 M NaOH solutions and measured by a laboratory pH meter. Concentrations of metal ions were determined with an ICP-AES analysis. Experiments were conducted batch-wise: 0.5 g of zeolite, contacting with 50 mL of Cr(VI) bearing solution, was shaken with an ESZTERGOM (Hungary) shaker (20 strokes/min, throw of 6 cm) for corresponding time.

Our previous studies (Panayotova and Hristova, 2010) showed that the ratio 100 mL of wastewater : 1 g of zeolite (volume to mass – v : m) was the optimum ratio. This ratio was used in all experiments and the zeolite particles' size was 0.09-0.325 mm (also found by previous studies as suitable one to study the impact of other process parameters). The impact of solutions' pH value on Cr(VI) uptake was investigated under the following conditions: solutions' concentration - 10 mg/L Cr(VI); contact time – 30 min and pH value of solutions to be treated: 6.0 and 4.0. The impact of initial Cr(VI) concentration on the pollutant removal was studied under the following conditions: contact time of 30 min, pH=6 and Cr(VI) concentrations – 5, 10 and 30 mg/L.

Desorption experiments were made in order to check how strongly Cr ions were immobilized by zeolite. One g of preloaded zeolite was placed in contact for 8 h with 100 mL of distilled water.

Each experimental result was obtained by averaging the data from two parallel experiments. Data obtained were processed with the aid of EXCEL computer program.

Results and discussion

Zeolite uptake, i.e. removal of Cr(VI) was calculated using the equation:

$$\text{Removal, \%} = [(C_0 - C_\tau) / C_0] \times 100 \quad (1)$$

where C_0 is the initial and C_τ is the concentration of Cr(VI) at any time τ , mg/L.

Kinetics of Cr(VI) removal is presented in Figure 1. As it can be seen from the Figure, over 75 % of the Cr(VI) available were removed in 30 min. That is why contact time of 30 min was chosen in order to reveal more clear possible differences in Cr(VI) removal, due to influence of initial concentration and pH value of solution.

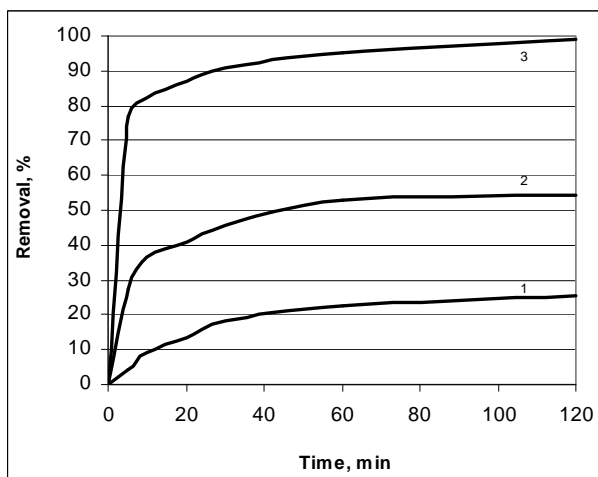


Fig. 1. Kinetic curves for Cr(VI) removal: 10 mg/L, pH = 6, $v : m = 100$, particles' size 0.09-0.325 mm: 1 - CL-Fe (II); 2 - CL-Fe (III); 3 - CL-Pb

As it can be seen in Figure 1, best results were observed for CL-Pb, followed by CL-Fe (III) and CL-Fe (II). Similar maximum uptake of Cr(VI) by Pb-modified zeolite, out of different MMZs was observed by other authors (Faghihian and Bowman, 2005). Most probably, the explanation lies in the formation of low soluble $PbCrO_4$. Non-meaningful results were obtained for CL-Cu and natural zeolite and for this reason they are not presented in the Figure.

Kinetic data found were fitted to different kinetic equations. Data fitting was tested in the usual way, i.e. processing the data in suitable manner and checking whether they obey the straight lines found after mathematical transformations of the corresponding kinetic equations.

For the first order irreversible reactions:

$$\ln(C_0 / C_\tau) = k \cdot \tau \quad (2)$$

For the second order irreversible reactions:

$$(C_0 - C_\tau) / (C_0 \cdot C_\tau) = k \cdot \tau \quad (3)$$

In (2) and (3) k denotes the reaction rate constant and C_0 , C_τ and τ are as described above.

For the Lagergren pseudo-first order kinetic equation which usually describes adsorption of liquid / solid system, based on solid capacity:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - k_{ads} \times \tau / 2.303 \quad (4)$$

where q_e , mg/g is the amount of solute adsorbed at the equilibrium; q , mg/g is the amount of solute adsorbed at time τ , k_{ads} , min^{-1} – the adsorption constant.

Equations (2), (3) and (4) were found by different authors as describing the kinetics of Cr(VI) removal.

It has been found that the kinetics of Cr(VI) removal by CL-Fe (II) and by CL-Fe (III) is best described by the pseudo-first order kinetic equation (correlation coefficient $r = 0.956$ and 0.995 correspondingly). A correlation ($r > 0.90$) was found between Cr uptake and Na^+ and K^+ release into solution for the case of CL-Fe (II) and by CL-Fe (III). This supports the idea that ions-exchange processes take part in Cr immobilisation in these cases.

Kinetics of Cr(VI) removal by CL-Pb obeys the equation for the first order irreversible reactions, with a correlation coefficient $r = 0.997$. This implies for different mechanisms of Cr(VI) removal - for the case of CL-Fe - by adsorption, and in the case of CL-Pb - by a chemical reaction - precipitation of $PbCrO_4$. Iron oxides-hydroxides in the case of CL-Fe(III) and $PbCrO_4$ were even visually observed on the filter paper used to separate loaded zeolite from the solution.

Results showing the impact of wastewater pH on Cr(VI) removal efficiency are presented in Table 1.

Table 1.

Impact of wastewater pH on Cr(VI) removal efficiency: 10 mg/L Cr(VI); 30 min; zeolite particles' size: 0.09-0.325 mm; $v : m = 100$

| Type of zeolite, pH | Removal, % | |
|---------------------|------------|-------|
| | pH =6 | pH =4 |
| Natural | 0.3 | 2.8 |
| CL-Cu | 1.5 | 27.3 |
| CL-Fe (II) | 18.2 | 45.5 |
| CL-Fe (III) | 45.5 | 54.5 |
| CL-Pb | 91.3 | 99.1 |

It can be seen from the Table that Cr(VI) removal is increased at lower pH value for all types of modified zeolites, even for CL-Cu meaningful results were obtained. A trend of increase in Cr removal with pH decrease was observed by other authors (Pandey et al., 2010; Du et al., 2012; Baig et al. 2013).

Results obtained on the impact of initial Cr(VI) concentration in on removal efficiency are presented in Figure 2.

Having in mind results shown in Figure 2, it can be stated that increasing the initial pollutant concentration (in the studied range) decreases its removal, expressed as % of the initial concentration in all cases, except of - zeolite, modified with

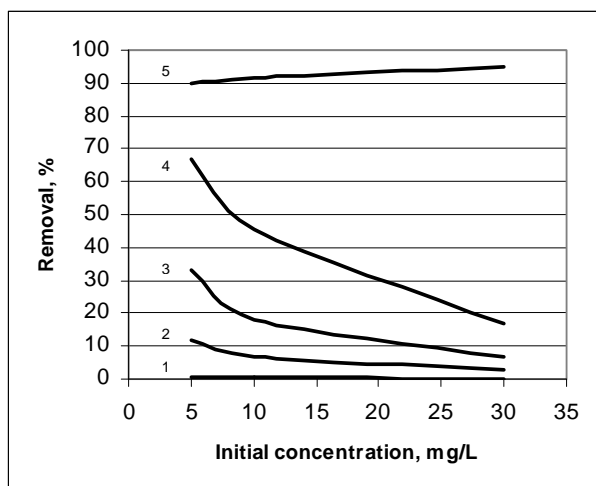


Fig 2. Impact of initial Cr(VI) concentration on removal efficiency: pH = 6; 30 min; zeolite particles' size: 0.09 - 0.325 mm; v : m = 100 : 1 - natural zeolite; 2 - CL-Cu ; 3 - CL-Fe (II); 4 - CL-Fe (III); 5 - CL-Pb

lead, where an increase is observed. However, the uptake capacity increases with increase in initial concentration of pollutant (Figure 3).

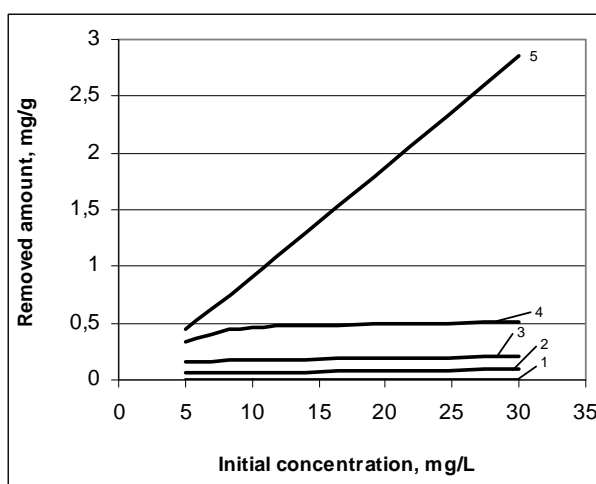


Fig 3. Impact of initial Cr(VI) concentration on the pollutant uptake, mg Cr / g zeolite: pH = 6; 30 min; zeolite particles' size: 0.09 - 0.325 mm; v : m = 100 : 1 - natural zeolite; 2 - CL-Cu ; 3 - CL-Fe (II); 4 - CL-Fe (III); 5 - CL-Pb

Similar results were obtained by other authors (Pandey et al., 2010) in the range of 10-30 mg/L Cr. In the case of CL-Cu, CL-Fe (II) and CL-Fe (III) the result could be explained by higher driving force possessed by adsorbate at higher concentration which facilitates overcoming the mass transfer resistances of the metal ions at their movement from the aqueous to the solid phase resulting in higher probability of collision between Cr(VI) ions and the zeolite active sites. As a result higher uptake of Cr (VI) is observed. All data and results imply that in the case of CL-Pb the uptake mechanism is different from adsorption, most probably - surface precipitation. This could explain the different appearance of the line for Cr(VI) uptake by the CL-Pb. Data, presented in Figure 3, show that in the case of CL-Cu, CL-Fe (II) and CL-Fe (III) the uptake process reaches saturation (most probably when all available adsorption sites are occupied), while in the case of CL-Pb, the uptake capacity is far from reaching. This is in line with results of other authors

(Faghihian and Bowman, 2005) who obtained the uptake capacity (at equilibrium) of 29 mgCr/g zeolite, modified with Pb.

In addition it has to be recalled that it was found that Cr(VI) presenting in the wastewater can interact with Pb in wastewater forming anionic complexes, thus significantly diminishing the Pb removal efficiencies by naturally occurring Mexican clinoptilolite (Mier et al., 2001).

Results from desorption experiments showed that Cr(VI) ions were stronger immobilised by CL-Cu and weaker immobilised by the other studied types in cases when the Cr(VI) immobilization is most probably due to ions-exchange processes. About 8 % of Cr(VI) immobilised (at an initial concentration of 10 mg/L) by CL-Cu were released in the solution by zeolite contacting with distilled water. About 12 % of Cr(VI) immobilised by CL-Fe and about 10 % of Cr(VI) immobilised by CL-Fe(III) were released in the solution by zeolite contacting with distilled water. About 2 % of Cr(VI) immobilised (at an initial concentration of 30 mg/L) by CL-Pb were released in the solution by zeolite contacting with distilled water but about 10 % were released at a contact of loaded zeolite with water having pH 2, acidified with HNO₃. The probable dissolution of lead chromates under extremely acidic environmental conditions, and the toxicity associated to that compound renders this approach undesirable for environmental remediation. A feasible approach could be to use natural zeolite to remove Pb from wastewater and then to apply already loaded zeolite to remove Cr(VI). Then either the loaded with PbCrO₄ zeolite should be treated as hazardous waste, or PbCrO₄ could be extracted as compound by zeolite contact with diluted HNO₃ and zeolite - recovered. A good compromise between performance and environmental safety can be achieved when CL-Fe (III), or eventually less toxic metal ions are used in MMZs.

Conclusions

1. Natural Bulgarian zeolite from East Rhodopes region possesses negligible ability to remove Cr(VI) from soft slightly acidic and neutral industrial wastewater.

2. Zeolite's modification by its pre-treatment with Cu(II), Fe(II) Fe(III) and Pb(II) increases its uptake capacity. Significant increase in the Cr(VI) removal was observed for lead-modified clinoptilolite. This fact could be a basis for using this natural clinoptilolitic rock to remove in consecutive steps: firstly Pb(II) and/or Fe(III) ions and then already loaded zeolite to be used for Cr(VI) removal.

3. Kinetics of Cr uptake by CL-Fe (II) and CL-Fe (III) obeys the pseudo-first order kinetic equation for adsorption. This fact, together with the correlation that was found between Cr uptake and Na⁺ and K⁺ release into solution, shows the importance of ions-exchange processes in Cr immobilisation.

Kinetics of Cr(VI) removal by CL-Pb obeys the equation for the first order irreversible reactions. This finding, together with other obtained facts (i.e. uptake as function of the initial Cr(VI) concentration, manner of pollutant leaching from loaded

zeolite), supports the idea for other uptake mechanism, i. e. surface chemical precipitation of PbCrO₄.

References

- Alliane A., N. Bounatiro, A.T. Cherif, D. E. Akretche. Removal of chromium from aqueous solution by complexation-ultrafiltration using a water-soluble macroligand. *Water Res.*, 35, 9, 2001. -2320-2326.
- Babu, B.V., S. Gupta. Adsorption of Cr(VI) using activated neem leaves as an adsorbent: Kinetic studies. *Adsorption*, 14, 2008. -85-92.
- Baig, S. A., Q. Wang, X. Lv, X. Nu. Removal of hexavalent chromium by limonite in aqueous solutions, *Hydrometallurgy*, 138, 2013. -33-39.
- Bolortamir, T., R. Egashira. Removal of hexavalent chromium from model tannery wastewater by adsorption using mongolian natural zeolite. *J. Chem. Eng. Japan* 41, 2008. -1003-1009.
- Cimino, G., A. Passerini, G. Toscano. Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Res.*, 34, 2000. -2955-2962.
- Cooney, E., B. Luo, J. W. Patterson, C. Petropoulou. Toxicity reduction methodologies. In: *Ford D. L. (ed.) Water quality management library*, 3, Lancaster, PA: Technomic, 1992. -109-181.
- Dhagat, A., B. Goyal, L. Sailo. Removal of Cr (VI) in aqueous solution using iron oxide coated sand (IOCS), *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 4, 5, 2013. -1-4.
- Du G., Z. Li, L. Liao, R. Hanson, S. Leick, N. Hoepfner, W. Jiang. Cr(VI) retention and transport through Fe(III)-coated natural zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, 221- 222, 2012. -118- 123.
- Faghihian H., R. S. Bowman. Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations. *Water Res.*, 39, 6, 2005. -1099-1104.
- Figueiredo, H., C. Quintelas. Tailored zeolites for the removal of metal oxyanions: Overcoming intrinsic limitations of zeolites, *J. Hazard. Mater.*, 274, 2014. -287-299.
- Fonseca B., H. Maio, C. Quintelas. A. Teixeira, T. Tavares. Retention of Cr(VI) and Pb(II) on a loamy sand soil Kinetics, equilibria and breakthrough. *Chemical Engineering Journal*, 152, 2009. -212-219.
- IARC, *Monographs on the evolution of the carcinogenic risk of chemical to humans. Supplement 4*, 1982.
- Kallo D., H. Sherry, Eds. *Occurrence, properties and utilisation of natural zeolites*. Akademiai Kiado, Budapest, 1988.-488.
- Leinonen H., J. Lehto. Purification of metal finishing waste waters with zeolites and activated carbons. *Waste Manage. Res.*, 19, 1, 2001. -45-57.
- Leyva-Ramos R., A. Jacobo-Azuara, P. E. Diaz-Flores, R. M. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, M.S. Berber-Mendoza. Adsorption of Cr(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330, 1, 2008. -35-41.
- Loizidou M., K. J. Haralambous, A. Loukatos, D. Dimitrakopoulou. Natural zeolites and their ion exchange behavior towards chromium. *Journal of Env. Sci. Health, Part A*, 27, 7 1992. -1759-1769.
- Mier, M. V., R. L. Callejas, R. Gehr, B.E.J. Cisneros, P.J. J. Alvarez. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange, *Water Res.*, 35, 2. 2001. -373-378.
- Mousavi R. S. A., S. A. Mirbagheri, T. Mohammadi. Using reverse osmosis membrane for chromium removal from aqueous solution. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 57, 2009. -348-352.
- Panayotova M., V. Hristova. On the possibility to use clinoptilolite for chromium (VI) removal from wastewater. In: *Science and Society Conf.*, 2, Kardjali, 13-14 October 2010. -286-292.
- Pandey P. K., S. K. Sharma, S. S. Sami. Kinetics and equilibrium study of chromium adsorption on zeolite NaX. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7, 2, 2010. -395-404.
- Peng C., H. Meng, S. Song, S. Lu, A. Lopez. Elimination of Cr(VI) from electroplating wastewater by electro dialysis following chemical precipitation. *Separation Sci. technol.*, 39, 7, 2005. -1501-1517.
- Raiman S., R. E. White. Simulation of reduction of Cr(VI) by Fe(II) produced electrochemically in a parallel-plate electrochemical reactor. *J. Electrochem. Soc.*, 156, 6, 2009. -96-104.
- Rengaraj S., C. K. Joo, Y. Kim, J. Yi . Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins. *J. Hazard. Mater., B* 102, 2-3, 2003. -257-275.
- Selvi K., S. Pattabshi, K. Kadirvrlu. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresour. Technol.*, 80, 1, 2001. -87-89.
- Silva, B., H. Figueiredo, C. Quintelas, I. Neves, T. Tavares, Zeolites as supports for the biorecovery of hexavalent and trivalent chromium, *Microporous Meso-porous Mater.* 116, 2008. -555-560.
- Su, C., R. D. Ludwig. Treatment of hexavalent chromium in chromite ore processing residue solid waste using a mixed reductant solution of ferrous sulfate and sodium dithionite. - *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2005. -6208-6216.
- Sun J. M., R. Li, J. C. Huang. Optimum pHs for Cr(VI) co-removal with nucleated Cu(II) precipitation in continuous-flow fluidized metal strippers. *Water SA*, 33, 1, 2007. -137-141.
- Warchol J., P. Misaelides, R. Petrus, D. Zamboulis. Preparation and application of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides. *J. Hazard. Mater.*, 137, 3, 2006.- 1410-1416.
- Zamzow M. J., B. R. Eichbaum, K. R. Sandgren, D. E. Shanks. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. *Separation Sci. and Technol.*, 25, 13-15, 1990. -1555-1569.

Acknowledgements. This work was supported by the project FK-14/2015 at the University of Mining and Geology – Regulation No 9 for Scientific and Research Projects.

The article has been reviewed by Assoc.prof. N. Mincheva and recommended for publication by department "Chemistry".

MICROBIAL REMOVAL OF HEAVY METALS FROM ACTIVATED SLUDGE FOR PRODUCING A HIGH-QUALITY COMPOST

Marina Nicolova, Irena Spasova, Plamen Georgiev, Stoyan Groudev

Department of Engineering Geoecology, University of Mining and Geology "Saint Ivan Rilski", Sofia 1700, Bulgaria, mnikolova@mgu.bg

ABSTRACT. Activated sludge contaminated with heavy metals (mainly iron but also several toxic non-ferrous metals) was subjected to pretreatment for removing these metals making the pretreated sludge suitable for producing compost for soil remediation and agriculture. The most efficient removal of the heavy metals was achieved by leaching the sludge with mixed cultures of acidophilic chemolithotrophic bacteria at pH of about 1.7 – 1.9. Such leaching, however, was connected also with the considerable removal of some essential agrobiological elements (N, P, K) from the sludge. The leaching by mixed cultures of chemolithotrophic and heterotrophic microorganisms at pH in the range of about 2 – 3 proceeded at slightly lower rates but removed also considerable portions of the heavy metals and relatively small portions of the agrobiological essential elements. Such activated sludges were very suitable for preparing a high-quality compost.

Key words: Activated sludge, Heavy metals, Bioleaching

МИКРОБНО ОТСТРАНЯВАНЕ НА ТЕЖКИ МЕТАЛИ ОТ АКТИВНА УТАЙКА ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ВИСОКОКАЧЕСТВЕН КОМПОСТ

Марина Николова, Ирена Спасова, Пламен Георгиев, Стоян Грудев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, България, mnikolova@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Активна утайка, замърсена с тежки метали (главно желязо, но също и редица токсични цветни метали), беше подложена на предварително третиране за отстраняване на тези метали, правейки такава утайка подходяща за получаване на компост за възстановяване на почви и земеделие. Най-ефикасното отстраняване на тежките метали беше постигнато чрез излугване на утайката със смесени култури на ацидофилни хемолитотрофни бактерии при pH около 1.7 – 1.9. Такова излугване обаче беше свързано също със значително отстраняване на някои съществени агробиологични елементи (N, P, K) от утайката. Излугването чрез смесени култури на хемолитотрофни и хетеротрофни микроорганизми при pH около 2 – 3 протичаше при малко по-ниски скорости, но също отстраняваше значителни части от тежките метали и сравнително малки части от агробиологично съществените елементи. Такива активни утайки бяха много подходящи за приготвяне на висококачествен компост.

Ключови думи: Активна утайка, Тежки метали, Биологично излугване

Introduction

The recultivation of dumps and heaps of mining wastes, as well as of soils contaminated with heavy metals, radionuclides, toxic elements such as arsenic, and different organic contaminants (polyaromatic hydrocarbons, oil products, chlororganic pesticides, etc) is connected with the application of large amounts of biodegradable non-toxic organic compounds. Some of the above-mentioned contaminants, mainly of the inorganic type, can be removed by leaching with different chemolithotrophic bacteria. Such way of treatment in several cases is connected with the subsequent utilization of the removed components, mainly non-ferrous and precious metals, and uranium. Huge commercial-scale operations for in situ, dump, heap and reactor leaching of uranium and some non-ferrous metals (mainly copper) from low-grade ores and mining wastes since a long time are one of the most efficient and economically attractive way for treatment of toxic wastes (Spasova, 2009; Groudeva et al., 2010; Gentina and Acevedo, 2013).

The removal of organic contaminants in most cases is connected with their full or partial degradation to relatively non-toxic components or with their isolation from the environment.

At the same time, the cleaned organic matter can be used for different purposes, mainly as a source of energy and useful nutrients containing assimilable forms of nitrogen, phosphorus and other elements for microorganisms, plants, animals and in most cases indirectly – for the people.

The microbial treatment of activated sludge from the municipal operations for wastewater cleanup is one of the most typical examples for utilization of the rich-in-organic matter wastes as sources of assimilable organic compounds for the bioremediation of heavily polluted ecosystems, as well as sources of valuable metals (Bias et al., 1993; Chan et al., 2003; Groudev et al., 2013; Nicolova et al., 2011, 1012; Pathak et al., 2009).

This paper contains some data on the extraction of heavy metals from an activated sludge from the municipal water treatment operation in Plovdiv by means of biological leaching. The sludge cleaned in this way was used for preparation of compost intended for the recultivation of heaps consisting of toxic mining wastes.

Materials and Methods

Data about the chemical composition, particle size distribution and some essential physicochemical properties of the sludge are shown in Table 1.

The fresh anaerobically digested sludge contained high concentrations of microorganisms, mainly of heterotrophic anaerobic bacteria (Table 2).

Table 1.
Some essential data about the anaerobically digested sludge

| Parameters | Values | Parameters | Values |
|---|--------|---|--------|
| Solids, % | 5.3 | Net neutralization potential, kg CaCO ₃ /t | 67.7 |
| pH(H ₂ O) | 7.1 | Content of heavy metals, mg/kg dry sludge: | |
| Eh, mV | -244 | Cu | 2840 |
| Particle size, %: | | Zn | 264 |
| >0.25 mm | 3.0 | Cd | 350 |
| 0.25 – 0.05 mm | 61.1 | Pb | 590 |
| 0.05 – 0.01 mm | 4.1 | Ni | 590 |
| <0.01mm | 14.0 | Cr | 3704 |
| Chemical composition of the dry sludge: | | Mn | 941 |
| Ash content, % | 57.2 | Fe | 27351 |
| Organic content, % | 42.8 | Contents of organic pollutants: | |
| Organic carbon, % | 21.7 | Polyaromatic hydrocarbons, % | 3.2 |
| Total nitrogen, % | 4.20 | Oil products, % | 1.9 |
| Total phosphorus, % | 2.32 | Chlororganic pesticides, % | <0.5 |
| Total sulphur, % | 1.04 | | |
| Sulphidic sulphur, % | 0.32 | | |
| Carbonates, % | 4.64 | | |

Table 2.
Microorganisms in the anaerobically digested activated sludge

| Microorganisms | Cells/ml | Biological pollutants | Cells/100 ml |
|------------------------------------|-------------------|---|--------------|
| Heterotrophic anaerobic bacteria | 2.10 ⁸ | Coli bacteria (<i>Escherichia coli</i> , <i>Klebsiella spp.</i>) | 140 |
| Sulphate-reducing bacteria | 8.10 ⁶ | <i>Streptococcus spp.</i> (<i>S. faecalis</i> , <i>S. viridis</i>) | 77 |
| Denitrifying bacteria | 1.10 ⁷ | Spore-forming anaerobic bacteria – <i>Clostridium spp.</i> (<i>C. perfringens</i> , <i>C. difficile</i> , <i>C. acetobutylicum</i> , <i>C. butyricum</i>) | 23 |
| Fermenting bacteria | 8.10 ⁶ | | |
| <i>Thiobacillus denitrificans</i> | 4.10 ³ | | |
| Chemolithotrophic aerobic bacteria | 5.10 ² | | |
| Fungi | 2.10 ² | Eggs of helminths | 86 |

The amount of chemolithotrophic bacteria was low, with the anaerobic *Thiobacillus denitrificans* as the prevalent microorganism in this group. Some pathogenic microorganisms were also present (mainly *Escherichia coli* and species from the genera *Klebsiella*, *Streptococcus* and *Clostridium*) but in relatively low concentrations. The preliminary experiments revealed that the removal of the heavy metals from the sludge proceeded at higher rates under aerobic conditions at acidic pH (< 3.0). It was found that the treatment under such conditions eliminated most of the pathogenic microorganisms. However, some spores of the pathogenic bacteria of the genus *Clostridium* were still viable after the treatment. For that reason, the sludge was subjected to prior autoclaving (at 121 °C for 30 min) to eliminate all biological pollutants. It must be noted that the chemical composition and the distribution of the heavy metals into the different mobility fractions were changed only to a negligible extent as a result of the autoclaving. The largest portion of the non-ferrous metals were present in the

relevant carbonate and oxidizable mobility fractions in the form of carbonates and secondary sulphides.

The bioleaching of the pretreated sludge for removing the heavy metals was carried out by means of four different microbial cultures to compare their efficiency in this respect.

The first culture consisted of the mesophilic chemolithotrophic bacteria of the species *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*. The optimum growth and activity of this culture were at 35°C. The second culture consisted of the moderate chemolithotrophic bacteria of the species *Sulfobacillus thermosulphidooxidans* and *Acidithiobacillus caldus* with optimum growth and activity at 55°C. The third culture consisted of the facultative chemolithotrophs *Thiobacillus novellus* and *Thiobacillus intermedius*, together with some heterotrophs of the genera *Pseudomonas* and *Aeromonas*. The optimum growth and activity of this culture were at 37°C at

pH values within the range of 4.5 – 7.0. The fourth culture consisted of *Thiobacillus neapolitanus*, *T. acidophilus* and heterotrophs related to the genera *Acidiphilium* and *Pseudomonas*. The optimum growth and activity of this culture were at 37°C at pH values from 2.5 to 3.5.

These cultures were adapted to the sludge by consecutive transfers of late-log-phase cultures to sludge suspensions with increasing pulp densities.

The bioleaching was carried out in glass baffled reactors with mechanical stirring containing 500 ml leach solution, i.e. an additional nutrient medium for the microorganisms, with 1.0 g/l (NH₄)₂SO₄, 0.5 g/l K₂HPO₄, 0.5 g/l MgSO₄·7H₂O, and 0.5 g/l KCl, inoculated by one of the above-mentioned cultures, to an initial bacterial concentration of about 5.10⁷ cells/ml and different concentrations of sludge solids (from 5 to 20 % on dry weight). The pH of the leach suspensions was maintained at the values shown in the different tables by addition of sulphuric acid, and distilled water was added to compensate the losses due to evaporation. The leaching was carried out at different temperatures (usually at 35 and 55°C) for 15 days. Samples were withdrawn from the reactors to determine the concentrations of dissolved metals using inductively coupled plasma spectrometry and atomic absorption spectrometry.

Removal of heavy metals from the activated sludge was tested also by means of chemical leaching. Ammonium acetate, hydrochloric and sulphuric acids were used as leachants at different pH values.(from 2.5 to 4.8).

The sludge obtained after the removal of the biological pollutants (mainly by the autoclaving) and considerable portions of the heavy metals (mainly by the bioleaching) was used for preparation of a high-quality compost. The mixture subjected to composting contained, apart from the pretreated sludge, also plant (mainly leaf) biomass, animal manure and even suitable soil (as a source of specific microorganisms intended to be essential members of the future recultivated soil). The composting was carried out in lysimeters and was characterized by the typical two phases – the aerobic (with duration of about 18 – 20 days and at a temperature gradually

increasing to about 65 – 70°C) and the anaerobic (with duration of about 30 days with a temperature gradually decreasing to about 25 – 30°C).

The sludge obtained after the removal of the biological pollutants (mainly by the autoclaving) and of the heavy metals (mainly by the bioleaching) was used for preparing a high-quality compost. The mixture subjected to composting contained, apart from the pretreated sludge, also plant (mainly leaf) biomass, animal manure and even suitable soil (as a source of specific microorganisms intended to be essential members of the future recultivated soil). The composting was carried out in lysimeters and was characterized by the typical two phases – the aerobic (with duration of about 15 – 20 days and at a temperature gradually increasing from the initial 15 – 20°C to about 65 – 70°C under enhanced aeration) and the anaerobic (with duration of about 30 – 35 days at a temperature gradually decreasing to about 25 – 30°C).

Results and Discussion

The bioleaching of heavy metals from the sludge was quite efficient (Table 3). The results obtained by the mixed culture of mesophilic chemolithotrophic bacteria at 35°C, and by the mixed culture of moderate chemolithotrophic bacteria at 50°C were quite similar. This was connected with the ability of some of these bacteria, mainly of *At. ferrooxidans* at 35°C and of *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* at 50°C to oxidize efficiently the sulphides present in the sludge. The analyses of the sulphidic sulphur in the solid residues after the leaching of the sludge by these two cultures revealed that more than 85% from the initial content of sulphides was oxidized to the soluble sulphatic form. For that reason, most of the heavy metals were dissolved in the leach solutions as the relevant sulphates. However, lead was solubilized as complexes with some of the dissolved organic components of the sludge, mainly with organic acids and exopolysaccharides. Relatively small portions of the other dissolved heavy metals were also present in the forms of such complexes.

Table 3.

Leaching of heavy metals from the activated sludge by means of acidophilic chemolithotrophic bacteria

| Heavy metals | Before leaching, mg/kg | After leaching by chemolithotrophic bacteria | | | |
|--------------|------------------------|--|---------------|----------------------------------|---------------|
| | | At 35°C by mesophilic chemolithotrophs | | At 50°C by moderate thermophiles | |
| | | mg/kg | Extraction, % | mg/kg | Extraction, % |
| Cu | 2840 | 190 | 93.31 | 152 | 94.65 |
| Zn | 264 | 34 | 87.12 | 38 | 85.61 |
| Cd | 350 | 23 | 93.43 | 21 | 94.00 |
| Pb | 590 | 280 | 52.54 | 235 | 60.17 |
| Ni | 590 | 41 | 93.05 | 51 | 91.36 |
| Cr | 3704 | 820 | 77.86 | 790 | 78.67 |
| Mn | 941 | 82 | 91.28 | 75 | 92.30 |
| Fe | 27351 | 6417 | 76.54 | 6840 | 75.00 |

Duration of leaching – 15 days; pH of the leach suspensions was maintained at 1.7 – 1.9 by means of sulphuric acid. Initial pulp density 10%.

Sulphuric acid was generated during the leaching as a result of the bacterial oxidation of sulphides. However, the leaching was possible only by addition of sulphuric acid from outside,

due to the positive net neutralization potential of the sludge. Ferrous ions were also generated during the leaching as a result of the solubilization of the iron present in the sludge

(mainly as FeS and other sulphides but also as iron present in carbonates, hydroxides and in some organic components of the sludge). Some of the chemolithotrophic bacteria (*At. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans* and *S. thermosulfidooxidans*) oxidized the ferrous ions to the ferric state and in this way produced in situ an efficient oxidizer of the sulphides. It must be noted that the addition of soluble ferric iron from outside accelerated the oxidation of sulphides.

The bioleaching by the mixed culture consisting of the facultative chemolithotrophs *T. novellus* and *T. intermedius* and some heterotrophic bacteria at the slightly acidic pH (from 4.5 to 6.0) was not efficient and the extractions of the heavy metals were relatively low (within the range of about 15 – 25% for the period of 15 days). The prolongation of the leaching period to 45 days resulted in the increase of the metal extraction to about 32 – 41%. The analyses of the solid residues after the leaching revealed that the residual contents of the heavy metals were present mainly in the relevant oxidizable mobility fractions, mainly in the sulphides. It is known that the facultative chemolithotrophs present in this culture are not able to oxidize sulphides but only S⁰ and some soluble sulphur-bearing compounds such as thiosulphate.

The bioleaching of the sludge by the acidophilic mixed culture containing the chemolithotrophs *T. neopolitanus* and *T. acidophilus* and the heterotrophs of the genera *Acidiphilium* and *Pseudomonas* at pH 2.5 – 3.5 was also less efficient than

that by the cultures containing bacteria able to oxidize directly the sulphides and ferrous iron. The extractions achieved by this culture were to some extent close to those achieved by the acidophilic heterotrophs at pH 2.5 but were obtained for a much shorter leaching time (15 days).

The bioleaching of the sludge by means of mixed cultures of acidophilic heterotrophic microorganisms strongly depended on the pH of the leach system (Table 4). The best results were achieved by means of the culture growing under the highly acidic conditions (pH 2.5) maintained by addition of sulphuric acid from outside. However, these results were considerably lower than the results achieved by the cultures of the chemolithotrophic bacteria for a shorter period of leaching (Table 3). The leaching by the heterotrophs was connected also with a more essential degradation of the organic matter of the sludge and a much higher consumption of the biodegradable organic compounds in comparison with the relevant values obtained as a result of the bioleaching with chemolithotrophic bacteria. These changes resulted in a more considerable decrease of the nutrient potential of the sludge pretreated by means of heterotrophic microorganisms.

The chemical leaching of the heavy metals from the sludge by means of different solutions at different pH values was not efficient (Table 5). Such solutions are usually used for determination of the easily soluble mobile forms of metals in the activated sludge.

Table 4.

Leaching of heavy metals from activated sludge by means of acidophilic heterotrophic bacteria

| Heavy metals | Before leaching, mg/kg | After leaching by heterotrophic bacteria | | | | | |
|--------------|------------------------|--|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|
| | | At pH 4.5 | | At pH 3.5 | | At pH 2.5 | |
| | | mg/kg | Extraction, % | mg/kg | Extraction, % | mg/kg | Extraction, % |
| Cu | 2840 | 2473 | 12.92 | 1540 | 45.78 | 1205 | 57.57 |
| Zn | 264 | 184 | 30.30 | 142 | 46.21 | 70 | 73.49 |
| Cd | 350 | 224 | 36.00 | 82 | 76.57 | 67 | 80.86 |
| Pb | 590 | 509 | 13.73 | 271 | 54.07 | 257 | 56.44 |
| Ni | 590 | 473 | 19.83 | 291 | 50.68 | 140 | 76.28 |
| Cr | 3704 | 3251 | 12.24 | 2120 | 43.77 | 1470 | 54.78 |
| Mn | 941 | 790 | 16.05 | 512 | 45.59 | 280 | 70.25 |
| Fe | 27351 | 2415 | 11.70 | 18254 | 33.26 | 14261 | 47.86 |

Duration of leaching – 45 days; pH of the leach suspensions was maintained at 1.7 – 1.9 by means of sulphuric acid. Initial pulp density – 10%. Temperature – 35 °C

Table 5.

Chemical leaching of heavy metals from the activated sludge

| Heavy metals | Before leaching, mg/kg | Leach solutions | | | | | |
|--------------|------------------------|---|---------------|---|---------------|---|---------------|
| | | CH ₃ COONH ₄ (pH 4.8) | | CH ₃ COONH ₄ + HCl (pH 3.0) | | H ₂ SO ₄ (pH 2.5) | |
| | | Residual content, mg/kg | Extraction, % | mg/kg | Extraction, % | mg/kg | Extraction, % |
| Cu | 2840 | 2762 | 2.75 | 2105 | 25.88 | 2059 | 27.50 |
| Zn | 264 | 221 | 16.40 | 214 | 18.94 | 202 | 23.45 |
| Cd | 350 | 218 | 37.82 | 161 | 54.00 | 150 | 57.20 |
| Pb | 590 | 573 | 2.80 | 505 | 14.41 | 515 | 12.74 |
| Ni | 590 | 506 | 14.25 | 404 | 31.53 | 382 | 35.20 |
| Cr | 3704 | 3634 | 1.90 | 3252 | 12.20 | 3115 | 15.90 |
| Mn | 941 | 898 | 4.51 | 842 | 10.52 | 838 | 10.90 |
| Fe | 27351 | 26771 | 2.12 | 23891 | 12.65 | 24156 | 11.68 |

Duration of the leaching 15 days, at 35 °C. Initial pulp density of 10 %.

The pretreated sludge was an essential component in the mixture containing also plant (leaf) biomass, animal manure and cinnamonic forest soil, and subjected to the process of composting. The compost obtained on the basis of this mixture contained 52 – 55% dry substance, with 55 – 60% organic content (with 28 – 31% organic carbon) and 40 – 45% ash content, 1.7 – 2.1 % total nitrogen, 0.8 – 1.0 % phosphorus and 1.5 – 1.8 % potassium, at pH of 6.8 – 7.1.

The compost contained also the other essential macroelements (S, Ca, Mg) and all essential microelements (Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, Co, B) in the relevant acceptable concentrations. The addition of the compost to different soils in ratios in accordance with the chemical composition of the relevant soil had a highly positive effect on the growth of different plants.

References

- Bias, J.F., Tyagi, R.D. and Auchair, J.C., 1993. Bioleaching of trace metals from sewage sludge by indigenous sulphur-oxidizing bacteria, *Journal of Environmental Engineering*, 118, 690 – 707.
- Chan, L.C., Gu, X.Y. and Wong, J.W., 2003. Comparison of bioleaching of heavy metals from sewage sludge using iron- and sulphur-oxidizing bacteria, *Advances in Environmental Research*, 7, 603 – 607.
- Gentina, J.C. and Acevedo, F., 2013. Application of bioleaching to copper mining in Chile, *Electronic Journal of Biotechnology*, ISSN:0717 – 3458.
- Groudev, S.N., Nicolova, M.V., Spasova, I.I. and Georgiev, P.S., 2013. Bioleaching for extraction of metals and detoxification of activated sludges, *Advanced Materials Research*, vol. 825, pp. 504 – 507.
- Groudeva, V.I., Vasilev, D.V., Karavaiko, G.I. and Groudev, S.N., 2010. Changes in an ore dump during a 40-year period of commercial scale and spontaneous natural bioleaching, *Hydrometallurgy*, 104, 420 – 423.
- Nicolova, M.N., Spasova, I.I., Georgiev, P.S. and Groudev, S.N., 2011. Treatment of activated sludge for utilization in agriculture and for recovery of non-ferrous metals, In: *Proceedings of the International Symposium "The Environment and Industry"*, Bucharest, Romania, 16 – 18 November, 2011, vol. I, pp. 139 – 147.
- Nicolova, M.N., Spasova, I.I., Georgiev, P.S. and Groudev, S.N., 2012. Bacterial leaching of activated sludge for recovery of non-ferrous metals and fertilizer for agriculture, *Annual of the University of Mining and Geology, Sofia*, 2012, part II, 162 – 165.
- Spasova, I.I., Extraction of precious metals from mineral wastes and raw materials by means of environmentally suitable chemico-biological leaching, Thesis, University of Mining and Geology, Sofia, 2009.

The article has been reviewed by Michayl Iliev and recommended for publication by Department "Engineering geoecology".

МЕРКИ ЗА ОГРАНИЧАВАНЕ НА КОРОЗИЯТА НА МЕТАЛНИ ТРЪБИ В ПРЕЧИСТВАТЕЛНА СТАНЦИЯ ЗА ИНФИЛТРАТНИ ВОДИ

Петя Генчева¹, Теодора Христова²

¹ Минно-геоложки университет „Св. Ив. Рилски“, София 1700, Студентски град, p.gench@gmail.com

² Минно-геоложки университет „Св. Ив. Рилски“, София 1700, Студентски град, teodora@mgu.com

РЕЗЮМЕ. Изследвана е корозия на стоманени тръби, работещи в пречиствателна станция за инфилтратни води на територията на ОП „СТОЛИЧНО ПРЕДПРИЯТИЕ ЗА ТРЕТИРАНЕ НА ОТПАДЪЦИ“ район Садина. Определени са основните корозионно-действащи агенти, чрез проведения химичен анализ и рН на инфилтратните води. На база на инспекция на съоръженията и анализ на повърхността на стоманените детайли може да се приеме, че преобладава обща корозия (съгласно типа на разрушение) и електрохимична корозия с кислородна деполяризация (съгласно механизма на корозия). Предложени са мерки за ограничаване на корозията, съобразени с условията на експлоатацията им. Проучени са методите за мониторинг на състоянието на металните съоръжения и на средствата за защитата. Получените резултати и предоставената научно-приложна информация ще подпомогнат превенцията на корозионните процеси и ще ограничат преждевременното излизане от експлоатация на апаратурата, ще допринесат за намаляване на престойте при аварии и предотвратяване на финансови загуби.

Ключови думи: стоманени тръби, корозия, мониторинг за борба с корозията.

MEASURES TO REDUCE CORROSION OF METAL PIPE TREATMENT PLANTS INFILTRATED WATERS

Petya Gencheva¹, Teodora Hristova²

¹ University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, p.gench@gmail.com

² University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, teodora@mgu.com

ABSTRACT. Studied corrosion of steel pipes operating in purification station for infiltrated water in the „Municipal enterprise for waste treatment“. Defined are the major corrosive agents, by conducted by chemical analysis and pH. Based on the inspection of equipment and surface analysis of steel parts can be assumed that the predominant uniform corrosion (according to the type of destruction) and electrochemical corrosion with oxygen depolarization (according to the mechanism of corrosion). Proposed methods to limit corrosion, comply with conditions of their operation. Proposed methods for monitoring of metal, equipment and protection. Results from scientific practical information will help prevent processes of corrosion and reduce untimely damage to the equipment will help reduce downtime in emergencies and prevent financial losses.

Keywords: steel pipe, corrosion monitoring to combat corrosion.

Увод

Корозионното разрушение при металите е следствие на деструктивни изменения на структурата на метала под въздействие на агресивни среди. Агресивната среда взаимодейства с материалите и ги разрушава в резултат на физични, химични и физико-химични процеси. С развитието на промишления потенциал и увеличаване на масата на използваните в света метали нарастват и загубите от корозия. Темповете на увеличаване на корозионните загуби във всички страни обаче започнаха да изпреварват темповете на нарастване на металния фонд. Така например в САЩ общите загуби от корозия за 20 години (от 1955 до 1975) са се увеличили 7-8 пъти, докато производството на стомана за същия период е нараснало само с около 20%. Подобно е положението и в другите промишлено развити страни. На първо място това се обяснява с измененията в самата структура на металния фонд. През последните 30 - 40 години особено силно се развиха такива металоемки промишлени отрасли като

химическата, нефтохимическата, целулозно-хартиената, нефтодобивната и газодобивната промишленост, цветната и черната металургия, топло- и атомната енергетика, авиацията, ракетостроенето и др., за които са характерни силно агресивни среди, високи температури, налягания и скорости на потоците, т.е. фактори, способстващи за развитието на корозионните процеси. За тези отрасли корозионната устойчивост на конструкционните материали определя до голяма степен надеждността и срока за експлоатация на технологичното оборудване и гарантира непрекъснат производствен процес. Така например в химическата промишленост корозията е причина за около 60% от случаите на преждевременно излизане на оборудване от строя, а относителният дял на корозионните загуби в този отрасъл е около 3 пъти по-висок от средния за цялото национално стопанство. Освен това корозията на металите при естествени условия, където се експлоатира по-голямата част от металния фонд, става все по-интензивна поради нарастващото замърсяване на атмосферата, почвата и водите с корозионноактивни

вещества и промишлени отпадъци. Не на последно място причина за увеличаване на абсолютната стойност на корозионните загуби са и растящите цени на металите, което е свързано с поскъпването на суровините и енергията в световен мащаб.

Обект на изследване

Обект на разглеждане са стоманени тръби на територията на пречиствателна станция за инфилтратни води при ОП „СТОЛИЧНО ПРЕДПРИЯТИЕ ЗА ТРЕТИРАНЕ НА ОТПАДЪЦИ“ в местността „Садина“. Причините за корозия са различни: корозионно действащите агенти на средата, време/температурните разлики вследствие смяна на сезоните, атмосферата с богато съдържание на йони действащи агресивно на повърхностите слоеве на металните детайли. Съоръженията работещи на територията на пречиствателната станция са изложени на въздействието на среда с богато съдържание на азот амониев ($\text{NH}_4\text{-N}$), органичен въглерод, сулфати, хлорид и кислород, което в съчетание с наличие на деполяризатори от въздуха създава условия за ускоряване на процесите окисление и възникване на оксидна покривка със слаби защитни свойства. В статията са предложени мерки за намаляване на корозионните разрушения и контрол на състоянието на тръбопровода въз основа на анализ на възможните корозионни поражения. По протежението си тръбопроводът преминава и през инфилтратните води и в пространства на водосборните басейни.

Видове корозионни поражения

В процеса на пречистването на инфилтратна вода в пречиствателната станция стоманените тръби и метални детайли работещи в близост или в пряк контакт с инфилтратните води са подложени на обща корозия вследствие на корозионно действащи агенти в кондензирана фаза от водни пари, кислород и променливи климатични условия. На фигура 1 са представени метални детайли, чиято повърхност е силно засегната от корозия. Резултат от едногодишно действие на агресивната среда е намаляване на дебелината на стената на тръбите с 1 мм.



Фиг. 1. Метални детайли обхваната от обща корозия

Състав на средата

Химичния анализ на инфилтратна вода (Таблица 1) показва съдържание на хлорни йони, което е в достатъчна концентрация, че да разруши пасивирация слой. В случая хлорът влиза в реакция със стоманата, образувайки междинен железен хлорид (FeCl_2). На тези места, стоманата се активира като силен анод, а близко разположената все още пасивна повърхност формира катод. Хидролизата на железния хлорид произвежда солна киселина (HCl) и резултатът е корозия под формата на локализирано надупчване. След поява на вдлъбнатина в стоманата, киселата среда поддържа активността, подпомага по-нататъшната корозия и увеличава дълбочината им. В местата със заварки е възможно да настъпи стрес корозия.

Таблица 1.

Състава на инфилтратна вода обработван в пречиствателна станция ОП "Столично предприятие за третиране на отпадъци" местността „Садина“.

| Наименование на показателя | Единица на величината | Резултати от изпитването |
|---|-----------------------|--------------------------|
| 1. Азот амониев ($\text{NH}_4\text{-N}$) | mg/dm^3 | 233 |
| 2. Азот нитратен ($\text{NO}_3\text{-N}$) | mg/dm^3 | 0.16 |
| 3. Азот нитритен ($\text{NO}_2\text{-N}$) | mg/dm^3 | < 0.02 |
| 4. Арсен | mg/dm^3 | 0.031 |
| 5. Барий | mg/dm^3 | 0.25 |
| 6. Желязо | mg/dm^3 | 0.86 |
| 7. Живак | mg/dm^3 | <0.50 |
| 8. Кадмий | mg/dm^3 | <0.0010 |
| 9. Мед | mg/dm^3 | 0.38 |
| 10. Молибден | mg/dm^3 | <0.0050 |
| 11. Никел | mg/dm^3 | 0.077 |
| 12. Общ органичен въглерод (ТОС) | mg/dm^3 | 264 |
| 13. Олово | mg/dm^3 | 0.018 |
| 14. Селен | mg/dm^3 | <0.010 |
| 15. Сулфати | mg/dm^3 | 114.2 |
| 16. Флуориди | mg/dm^3 | 0.59 |
| 17. Фосфати | mg/dm^3 | 6.3 |
| 18. Хлориди | mg/dm^3 | 863 |
| 19. Хром | mg/dm^3 | 0.17 |
| 20. Цинк | mg/dm^3 | 0.078 |

Характерно за хром-никелови стомани във води, съдържащи хлорни йони, е транс-кристално локално разрушаване, като корозионната пукнатина се разпространява през самите метални зърна. Това може да доведе до напречно „скъсване“ на тръбата. Допълнителен агресивен фактор в процеса на пречистване на инфилтратните води е приложеното бактериално пречистване, което предполага и възникването на биологична корозия. Предвид образуването на ръжда във вътрешната повърхност на покъсен етап от експлоатационния период ще има ерозия, инициирана от движението на корозирали частици във флуида.

Влияние на рН на средата

При електрохимичната корозия рН на средата е съществен външен фактор. Влиянието на рН върху скоростта на корозия на желязото се определя от характера на деполяриращия процес и от химичната устойчивост на образуваните корозионни продукти. В неокислителни киселини корозията на желязото се извършва почти изцяло с водородна деполяризация при кинетичен контрол на процеса, докато в неутрални разтвори тя протича с кислородна деполяризация и в повечето случаи се контролира от дифузията на кислорода към металната повърхност. Средната стойност на рН за едногодишен период (Таблица 2) на инфилтратни води третирани в пречиствателната станция е рН 7,9, а на смесен поток инфилтратни води е със средна стойност е рН 7,73.

Таблица 2.

Стойности на рН за инфилтратни води от депо „Садината“ и смесен поток.

| Дата | Инфилтрат депо | Смесен поток |
|-------------------|----------------|--------------|
| април 2014 г. | 8,43 | 5,75 |
| юни 2014 г. | 7,95 | 7,96 |
| юли 2014 г. | 8,06 | 7,63 |
| август 2014 г. | 7,27 | 7,49 |
| септември 2014 г. | 8,16 | 8,47 |
| октомври 2014 г. | 7,94 | 8,43 |
| ноември 2014 г. | 8,28 | 7,24 |
| декември 2014 г. | 7,48 | 8,38 |
| януари 2015 г. | 8,15 | 7,76 |
| февруари 2015 г. | 8,21 | 8,23 |

В слабокисели и неутрални водни разтвори се образуват покривки от неразтворими вторични продукти на корозията (сложни хидратирани окиси - т. нар. "ръжда"), но със слаби защитни свойства. Разнородната инфилтратна смес, наличието на променлива киселинност и сезонни климатични промени затрудняват в голяма степен еднозначното решаване на проблема с корозията на металните съоръжения, работещи на територията на пречиствателната станция.

Разлика в концентрациите на деполяризатора или пасиватора

При наличие на неравномерен по дебелина слой електролит, върху металната повърхност се образува галваничен елемент на диференциална аерация. Участъкът, където концентрацията на кислород (респ. аерацията) е по-голяма се превръща в катод. Участъкът, до който достъпът на кислород е ограничен, става анод.

Мерки за защита

Съществуват различни мерки за борба с корозията, чиято цел е намаляването на риска от корозия до приемливо ниско ниво. Мерките за защита от корозия, които могат да се приложат на територията на пречиствателната станция за инфилтратни води са: обработка на средата чрез използването на инхибитори,

въвеждане на метод за непрекъсната инспекция, избор на устойчиви метални сплави, нанасяне на защитно покритие.

Инхибитор

Обработката на корозионната среда с цел намаляване на нейното агресивно действие върху металите е получила голямо разпространение в промишлеността като метод за защита от корозия. Понижаване на корозионната агресивност на средата при електрохимична корозия може да се постигне посредством намаляване на съдържанието на деполяризатора и въвеждане на инхибитори на корозията (инхибиторна защита).

Други мерки за ограничаване на процеса на корозия чрез промяната на средата може да се постигне и при понижаване на температурата и концентрацията на агресивни йони в средата. Инхибиторната защита е целесъобразна при ограничен обем. За условията на пречиствателната станция, се обработват води с променлива обем и концентрация, поради тази причина поставянето на инхибитори не се препоръчва. Трябва да се отбележи, че за електролити с присъствие на хлорни йони има разработени инхибитори, но те не са подходящи за среди с бактериално пречистване. За избор на подходящ инхибитор, който не би повлиял на нитрифициращите бактерии предварително би трябвало да премине през лабораторни изпитвания.

Подбор на подходящ материал

Изборът на устойчив конструкционен материал изисква установяване на причините за корозия на металите, определяне характера на корозионната среда, вид на деполяризацията, оценяване влиянието на основните вътрешни и външни фактори на корозията. Прилагането на тези мерки е подходящо при ремонт или поставянето на нови тръби. Подходящи стомани за среда, съдържаща $\text{NH}_4\text{-N}$ и органични вещества, са със съдържание на легиращи елементи Cr, Si, Ni и Mo или така известните хром-никелови стомани или хром-никелови-молибденови стомани. Молибденът предотвратява петнистата корозия и тази в заварките. За избягване на образуване на петна е необходимо ниско съдържание на Cu. Важен компонент в легираната стомана е силицият, който способства образуването на стабилна кристална решетка, особено при метали работещи при високи температури. Металните съоръжения на територията на пречиствателната станция се експлоатират при нормални температурни условия, което не изисква висока концентрация на силициеви йони.

За намаляване или прекратяване на интеркристална, стрес корозия и ефектът от т.нар. приплъзване се препоръчва изработването на металните детайли да бъде от сплав, легирана с азот (N), като по начина на производство се различават високо и ниско легирани стомани. Легирането може да се извърши в течно или в твърдо агрегатно състояние. Използваните за целта инсталации и методи са: индукционна пещ, електрическа пещ, аргонно-кислородна декарборизация (AOD), газ от прочистване от разтопен метал, електрошлаково претопяване под налягане, дъгошлаково топене, дъгоплазмено топене и топене под високо налягане с HIP Balachandran

(2004). Тези манипулации се извършват в производствени условия и водят до заздравяване на структурата на кристалната решетка, с което се намалява скоростта на стареене на стоманата при условие, че азотът е в достатъчна концентрация. С нарастващото използване на високо-N неръждаеми стомани, ефектите от азотната корозия са били обект на много интензивни изследвания. Резултати от изследванията на много от учените са нееднозначни и стигат и до противоположни изводи. Така например е установено, че устойчивостта на корозия на стоманата намалява след като N (азот) надвишава определено ниво. Проучване на Speidel (1991) предполага, че корозионният потенциал се увеличава линейно с азотното съдържание. От друга страна е изследвано, че в такива стомани при влияние на амониева среда се образуват NO_2 и NO_3 , които действат като инхибитори. В крайна сметка за разглеждания тръбопровод е обобщено, че отрицателно заредени азотни йони не бива да се прибавят в оксидния слой на стоманата, при наличие в контактна среда на Cl^- и други вредни йони, защото започват процеси на репасивация. Последното изследване доказва, че за условията в пречиствателната станция е подходяща азот-легирана стомана, а не оксидно покритие със съдържание на азот.

Освен вида на легиращите елементи е важно да се отбележи и фазата, в която те са разположени. За дуплексни стомани като аустенит и ферит, за условия на амониева среда, е подходяща S фаза, получена чрез легиране с азот. Азотирането трябва да се извършва при ниски температури чрез плазмено азотиране, магнетронно разпръскване K. Loa (2009) или плазмено потапяне за йонна имплантация, защото при температури над 500°C се получават нитриди на хрома. Това ще повиши износостойчивостта и ще намали корозионната устойчивост. Фазата на S може да се образува само ако Fe, Cr и Ni присъстват, без да е необходима аустенитна микроструктурата тип FCC. При тази фаза стоманата има добра износостойчивост, съпротивление на корозия и твърдост. Последното свойство е важно поради вероятността от ерозия.

Премахането на примеси (P и S) е ефективен начин за повишаване на устойчивостта и избягване от други проблеми като интеркристална корозия и крехкост на метала. Въпреки, че P може да бъде от полза при някои обстоятелства, например повишаване на корозионната устойчивост чрез образуването на фосфати, които улесняват пасивацията. В разглеждания пример средствата за предотвратяване на разпространение на интеркристалните пукнатини, известно като „пълзене“ е легиране с итрий, с В и Се, като последните увеличават устойчивостта срещу кавитация.

Предполага се, че има риск от микробиологично индуцирана корозия (MIC), която причинява образуване на язви или разтваряне на ферита и аустенита в структурата на стоманата F. Кајиуата (1997). Следва да се отбележи, че с високите нива на N, неръждаемите стомани са склонни към MIC, особено в присъствието на нитрифициращите бактерии K. Loa и сътрудници (1991). Добавянето на Si и Ag придават антибактериално

свойство, но това важи в по-голяма степен за инсталации, работещи при пречистване на питейна вода.

Въз основа на направения анализ за необходимите легиращи елементи в стоманата могат да се препоръчат следните марки стомана 10X14G14H4T, 10X14AG15, 07X13AG20, които са заместители на стомани тип X18H10T в среди с относително слаба агресивност.

Обработка на повърхността

Освен легиране на наноструктуриране, за намаляването на образуване на биофилм, при експерименти е доказано, че ефективни методи за обработка на повърхността на стоманите са пясъкоструене плюс термично окисление.

За засилване на антикорозионните свойства на метала може да се приложи предварителна обработка при висока температура или високо налягане, което допринася за стабилност на микрозърнестата структура на стоманата. Нов метод за рафиниране на феритни неръждаеми стомани е диспергиране на оксиди във феритна матрица или валцуване при по-ниски температури. При обработване с пулсиращи магнитни полета, прибавяне на няколко легиращи елемента или създаване на Hall-Petch връзки, стоманата придобива фина структура, което спомага за придобиване на корозионна устойчивост и намаляване на интеркристалната корозия. Подобряват се и механичните характеристики. Способността да се образува оксиден наноструктуриран слой също може да намали значително електрохимичното взаимодействие между субстрата и околната среда.

Друга техника е Laser обеззаразяването на неръждаеми стомани. Чрез него се отстранява повърхностния оксиден слой на неръждаеми стомани P. Psyllaki (2000), намалява се микробното замърсяване и се повишава устойчивостта на повърхността срещу развитие на язви.

Въвеждането на въглерод в структурата на стоманата, без да се получава образуване на карбиди, които понижават корозионната устойчивост. За извършване на тази процедура има различни технологии, но резултат от тях е подобряване на различни механични свойства, повишаване на твърдостта и пластичността, както и удължаване на експлоатационния срок на стоманата. Образуването на пасивиращ слой под въздействието на променлива поляризация между водород и кислород, излагане на UV светлина или електрополиране води до намаляването на развитие на локални разрушения. Като материали се използват аргон, натриев нитрат или фосфат.

Техниките на закаляване трябва да се правят така, че структурата да не се насища с водородни атоми. Те предизвикват трошливост, стрес корозия и имат свойството да „избутват“ от кристалната решетка някои от легиращите елементи или да образуват „мехури“. Тези свойства се нарича сенсibiliзация. G. Plaumbo и сътрудници (1990) предотвратяват сенсibiliзацията, чрез понижаване на съдържанието на въглерод и карбиди чрез добавянето на Ti, Nb и Ni или никелови сплави. P. Lin и сътрудници (1995) работят с аустенитни неръждаеми стомани чрез термомеханично лъчение, защото утаяването на карбиди, зависи от естеството на границата

на зърното. От проведени изследвания върху AISI316L и AISI304L се установява, че в податливата на ерозия стомана обработена чрез тези методи се намалява интеркристалната корозия D. Wasnik и сътрудници (2002), което е друга алтернатива за обработка на повърхността на метала.

Защитни покрития

Обработката на стоманата включва и образуването на окисни покрития чрез прилагането на различни технологии. При предприемане на мерките за защита е важно да се отбележи, че окисният слой не трябва да има прекомерно голяма дебелина, защото е възможно да се отслои, особено във феритните високотемпературно валцувани структури. Причината е в голямата твърдост на хромовите оксиди.

Средство за подсилване на оксидните покривки е поставянето на изолационни покрития, чиято адхезия се подобрява чрез използване на свързващи вещества. Те се прибавят за защита на връзките, за предотвратяване на натрупването на влага и замърсявания. Служат и като резервоар на инхибитори. Материалите за уплътнение се прилагат за предотвратяване на изтичането на различни флуиди, но също така те намаляват натрупването на влага. Свързващите вещества трябва да са еластични и да позволяват лесен демонтаж на отделните части на съоръжението. За целта се използват различни гуми. Те се втвърдяват достатъчно, за да могат да се боядисат, но остават достатъчно гъвкави, че да не се напукат. Най-често се използват полисулфидни, съдържащи инхибитори, уплътняващи материали. Те са особено ефективни, когато се използват за защита на връзки в съоръжения, работещи във влажни условия и за изолиране на различни метали един от друг.

Предвид факта, че антикорозионната защита е наука от началото на миналия век, непрекъснато се разработват нови покрития, както и методи за поставянето им. Така изолациите от един и същи материал имат различни механични и химични защитни свойства. Като материал за облицовка, подходящ за амониевата среда, се предлага полистирол, стъклопласти, епоксидни полимери, текстолит, силиконови каучуци и други. За избор на подходяща изолация може да се оценят предложените варианти спрямо БДС 15704-83, БДС 15705-83 или други критерии за избор. Такива могат да са класациите на критерии според честотата на възникване на аварии:

1. Съвместимост с катодна защита (когато се отнася за подземна корозия).
2. Наличие и размер на дупки.
3. Дисбондмент, което е отлепянето на изолацията при действие на катодна защита.
4. Образуване на мехури.
5. Адхезия.
6. Кохезия е загуба на сближаване между слоевете на изолация, което е характерно при многослойни изолации и наличие на силна адхезия.
7. Просмукване на вода.
8. Проникването на газове.

Поради многообразието от изолационни материали и необходимостта те да отговарят на изброените критерии

категоричен избор може да се направи след реално тестване на образци с предложените покрития.

За допълнителна защита на съоръженията с нанесени покрития се използва електрохимическата защита. Поради спецификата на средата, възможността за допира на хора и нарушаване на правилата за безопасност на труда, методът е неприложим Иванов и съавтори (2011).

Инспекция и мониторинг

Независимо от приложените мерки за защита по време на експлоатация е необходимо отговорно провеждане на инспекции за установяване на състоянието на металните съоръжения. Въз основа на направения преглед и невъзможността за прилагането на инхибиторна защита се препоръчва да се следи нивото на корозия. Като вариант за обследване с по-ниска себестойност за измерване на нивото на локалната (стрес) корозия се предлага датчик, работещ на резистивен принцип, изработен от материали съобразени с метала на защитаваната структура и осъществяването на система за дистанционно наблюдение Христова и съавтори (2010). За изследване на степента на корозия може да се приложи и дебелимер работещ на ултразвуков принцип. Използвани в практиката ултразвукови дебелимери са модели 27 MG и 45 MG на фирмата OLYMPUS. Първият дебелимер не предлага запис на данните, докато вторият модел има опции за запис на предходни измервания, чрез допълнителни софтуерни приложения. Въз основа на запазените характеристики според софтуерните приложения могат да бъдат направени анализи за нарастване на корозията във времето и изследване влиянието на отделни фактори върху нейната скорост. Активни корозионни процеси по външната повърхност могат да бъдат инспектирани като се използват измерватели на корозията работещи на принципа на вихровите токове. За измерване на умората на материала и регистрирането на пукнатини на много ранен етап може да се използват пенетранти, магнитни или акустични методи. Последните дават добра корелация между промяната на сигнала и развитието по брой на пукнатините. Ако е необходимо измерване на тяхната дължина и разпространение по-ефективен е магнитният метод. Тези измервания са строго специфични и направени в ранен етап от експлоатационния период позволяват да се променят средствата за защита.

Литература

- Иванов, И. В., П. К. Петров, Г. Ц. Велев, Н. Е. Витков - *Техническа Безопасност - учебник, ИК „Кинг“, София, 2011, ISBN 978-954-9518-66-5;*
- Balachandran G., *High Nitrogen Steels and Stainless Steels— Manufacturing Properties and Applications, Alpha Science International, Pangbourne, UK, 2004, pp. 40–93.*
- Kajiyama F., *Corrosion Engineering* 46 (1997) 377.
- Loab K., Sheka C., Lai J., *Recent developments in stainless steels, Materials Science and Engineering R*, 2009, 39 - *journal homepage: www.elsevier.com/locate/mser*
- Lin P., Palumbo G., Erb U., Aust K., *Scripta Metallurgica et Materialia* 33 (1995)1387.
- Psyllaki P., Oltra R., *Materials Science and Engineering A* 282 (2000) 145.

Speidel M., in: *Proceedings of the Conference on Stainless Steels 91*, The Iron and Steel Institute of Japan, Chiba, (1991), pp. 25–35.

Христова Т., Христов П., Стефанов Ст., Дистанционна система за следене на корозията на подземни тръбопроводи, списание Минно дело и геология, 2010, брой 1, стр.42-45

Hristova T., Stefanov S., *Electrochemical Research Of Sensor Galvanic Cell*, Universitatea "Constantin Brâncuși" din Târgu-Jiu *Analele Universității/ University's Annals*

<http://www.utgjiu.ro/revista/?page=curent&nr=2010-02>

ISSN 1842-4856

Wasnik D.N., Kain V., Samajdar I., Verlinden B., De P.K., *Acta Materialia* 50(2002) 4587.

Plaumbo G., Aust K., *Acta Metallurgica et Materialia* 38 (1990) 2343.

Статията е рецензирана от проф. М. Панайотова и препоръчана за публикуване от кат. „Химия“.

СИНТЕЗ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВИ НАНОЧАСТИЦИ ОТ МЕТАЛНИ КСАНТОГЕНАТИ

Господинка Гичева, Нели Минчева

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, e_gospodinka@yahoo.com

РЕЗЮМЕ. Наночастици от ZnS са получени от цинков ксантогенат в среда от етилендиамин при стайна температура. Като изходни съединения са използвани два вида ксантогенати – цинков етилов ксантогенат и цинков амилов ксантогенат. Установена е различна реактивоспособност на посочените соли. Ксантогенатният йон и етилендиаминът играят роля на конкурентни лиганди, свързващи се с металния център (Zn^{2+} или Cd^{2+}). Изолираните полупроводникови наночастици от ZnS са охарактеризирани чрез UV-Vis, SEM и XRD анализ. Установени са размера, формата и морфологията на частиците.

METAL XANTHATE PRECURSOR FOR SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES PREPARATION

Gospodinka Gicheva, Neli Mintcheva

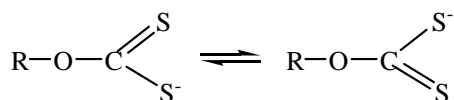
University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, Bulgaria, e_gospodinka@yahoo.com

ABSTRACT. Nanoparticles of ZnS were prepared from zinc xanthate in ethylenediamine at room temperature. Two types of xanthates – zinc ethylxanthate and zinc amylxanthate were used and different reactivity was found. Xanthate ion and ethylenediamine are competitive ligands in coordination to the metal center (Zn^{2+} or Cd^{2+}). The ZnS nanoparticles were characterized by UV-Vis, SEM and XRD analysis.

Въведение

Металните ксантогенати са соли на ксантогеновата киселина (ROCSSH) с обща формула, ROCSSM. Органичната група R- може да бъде етилова C_2H_5- , пропилова и изопропилова C_3H_7- , бутилова и изобутилова C_4H_9- , амилова $C_5H_{11}-$, хексиллова $C_6H_{13}-$, хептилова $C_7H_{15}-$, октилова $C_8H_{17}-$ и др. С увеличаване на въглеродната верига разтворимостта на ксантогенатите във вода намалява, особено когато дължината на въглеродната верига е с повече от шест въглеродни атома. Разтворимостта също зависи от природата на металния йон – солите на алкалните метали са много добре разтворими във вода и широко се използват при флотацията на сулфидни минерали, тъй като събирателните свойства на ксантогенатите се базират на образуваните малко разтворими ксантогенати на преходните метали (Глембоцкий и др. 1961; Митрофанов 1962; Митрофанов 1967; Хан и др. 1986; Каменов 1988; Минчева и др. 2012; Минчева и др. 2013; Минчева и др. 2014).

Дисоциацията на ксантогенатите води до образуване на метален катион и ксантогенатен анион (ROCSS⁻), чиято структура е плоска, с равни разстояния C-S, поради делокализация на електронната плътност и може да се представи със следните две резонансни структури:



В литературата са известни ксантогенатни комплекси на преходните метали, в които координацията на лиганда се осъществява както чрез S,S-донорните атоми, така и чрез O,S-бидентатно свързване (Singhal, A. Et al. 2007; Rehman, A. et al. 2009)

Ксантогенатни соли на метали са били използвани като прекурсори за получаването на сулфидни наночастици (Han et al, 2009). Освен ксантогенатни йони в литературата са докладвани и други сяра съдържащи лиганди използвани за синтеза на наночастици от един източник – глюкоронова и тиогликолова киселина (Nelwamondo et al., 2012), тиоуреа, тиоацетамид, дитиокарбамат (Onwudiwe et al., 2014) и др.

Големия интерес, който предизвикват полупроводниковите наноразмерни материали се дължи на уникалните оптични и електронни свойства, които притежават. Благодарение на ефекта на т.нар. квантово ограничение, при тях се появяват дискретни електронни нива и те поглъщат (и излъчват) светлина с точно определена дължина на вълната в зависимост от техния размер. Това ги прави много ценни от гледна точка на съвременните технологии (Coe et al., 2002). Най-широко приложение намират като флуоресцентни маркери в биологията и медицината, а също и като активна компонента в слънчеви батерии (фотоволтаици), светоизлъчващи диоди и лазери (Guezzi et al., 2000).

Експериментална част

Материали и апаратура: Всички посочени реактиви са търговски продукти с чистота ч.з.а. и са използвани без допълнително пречистване. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Валерус); $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Теоком); калиев етилов ксантогенат, C_2H_5OCSSK (Acros organics); калиев амилов ксантогенат, $C_5H_{11}OCSSK$ (TCI); етилендиамин; етанол; дестилирана вода.

Приготвяне на изходните метални ксантогенати: *Цинков етилов ксантогенат, $(C_2H_5OCSS)_2Zn$:* В 10 ml дестилирана вода се разтварят 0,7437 g (2,5 mmol) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и бавно се прибавят към 30 ml разтвор на калиев етилов ксантогенат (0,8015 g; 5,0 mmol) при непрекъснато разбъркване и стайна температура. Получената бяла утайка престоява 10-12 часа, филтрува се под вакуум, промива се с дестилирана вода и етанол. Суши се на въздуха, при стайна температура.

Цинков амилов ксантогенат, $(C_5H_{11}OCSS)_2Zn$: Приготвят се два разтвора - 0,7437 g (2,5 mmol) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 10 ml дестилирана вода и 1,0119 g; 5,0 mmol калиев амилов ксантогенат в 30 ml дестилирана вода, след което бавно се смесват при непрекъснато разбъркване с магнитна бъркалка. Получената бяла суспензия престоява 10-12 часа, филтрува се под вакуум, промива се с дестилирана вода. Суши се на въздуха, при стайна температура. *Кадмиев етилов ксантогенат, $(C_2H_5OCSS)_2Cd$:* 1,5423 g (5,0 mmol) $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ се разтварят в 20 ml дестилирана вода и се добавят към 1,6030 g (10,0 mmol) калиев етилов ксантогенат, разтворен в 60 ml дестилирана вода. Утайката престоява няколко часа, филтрува се под вакуум, промива се с вода и се суши на въздуха.

Синтез на ZnS наночастици: Към 0,2095 g (0,7 mmol) цинков етилов ксантогенат се прибавят 5 ml етилендиамин. Ксантогенатът се разтваря за няколко минути, а след няколко часа започва да се образува фина утайка. Сместа се разбърква на магнитна бъркалка, при стайна температура за 5 дни. След това се прибавят 10 ml дестилирана вода, суспензията се диспергира в ултразвукова вана за 3-5 мин и се центрофугира. Отделената утайка се промива 2кратно с дестилирана вода, два пъти с етанол и се суши на въздуха за 1-2 дни. Пробата се стрива много добре и се анализира.

По аналогичен начин са проведени реакциите с цинков амилов ксантогенат и кадмиев етилов ксантогенат. Ако като прекурсор се използва цинков амилов ксантогенат, конкурентно протичат окислително-редукционни реакции, водещи до образуване на ZnS и комплексообразователни процеси с участието на етилендиамин, който действа като лиганд и лесно образува комплексни съединения с различен състав, $[M(en)_x]^{2+}$, $M=Zn, Cd$, $x=1-3$ (Ma et al. 2005).

При реакцията на кадмиев етилов ксантогенат с етилендиамин при стайна температура не успяхме да изолираме CdS. Съвсем скоро Han et al. публикуваха подобен синтез на наночастици от CdS при особено критични условия – висока температура (160 °C) в автоклав с тефлонови линии (Han et al, 2015). Налагат се специални

изисквания за апаратурата, тъй като етилендиамин е лесно запалим, с температура на запалване 38 °C и температура на кипене 118 °C, той е силно реактивоспособен агент, може да разтваря редица пластмаси, с изключение на политетрафлуороетилена (Teflon).

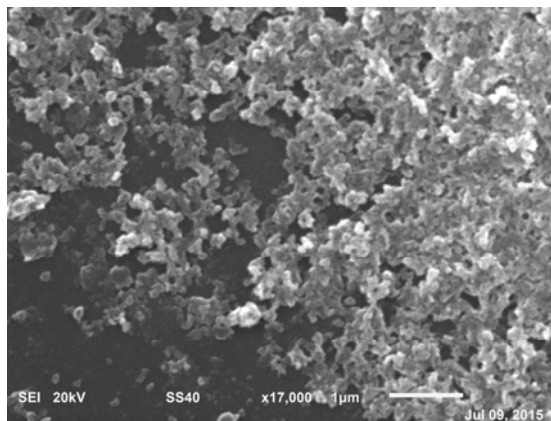
За разлика от кадмиевия ксантогенат, други метални ксантогенати се използват успешно за получаване на наночастици от PbS и Bi_2S_3 при доста по-ниска температура (Sun et al, 2008, Sun et al, 2011). Очевидно образуването на продукта метален сулфид силно зависи от природата на металния йон в съответния ксантогенат, използван като изходно съединение.

Ето защо ние насочихме усилията си към изследване на цинковите ксантогенати като източници на сярата и влиянието на органичната група (R) върху формирането на цинков сулфид.

Резултати и обсъждане

В тази статия представяме получаване на наночастици ZnS от цинков етилов ксантогенат в етилендиамин, действащ като разтворител и като редуктор. Прекурсорът цинков етилов ксантогенат ($(C_2H_5OCSS)_2Zn$) е получен при реакция на $Zn(NO_3)_2$ и калиев етилов ксантогенат (C_2H_5OCSSK) в съотношение 1:2 във водна среда. По аналогичен начин са получени и другите две изходни съединения: цинков амилов ксантогенат ($(C_5H_{11}OCSS)_2Zn$) и кадмиев етилов ксантогенат ($(C_2H_5OCSS)_2Cd$). Наночастиците от ZnS са получени от реакция на $(C_2H_5OCSS)_2Zn$ в етилендиамин, при стайна температура и непрекъснато разбъркване за 5 дни. Към реакционната смес се добавя вода, суспензията се хомогенизира и фината утайка от ZnS се изолира чрез центрофугиране.

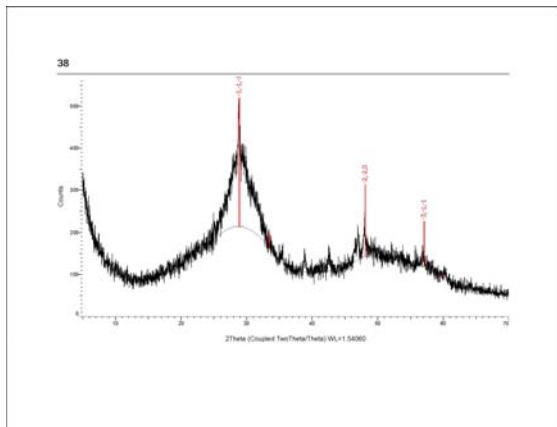
Морфологията на частиците е изследвана чрез сканираща електронна микроскопия (фиг. 1). Частиците имат сферична форма, с приблизителни размери 100-120 nm.



Фиг. 1. Снимка от СЕМ на наночастици от ZnS

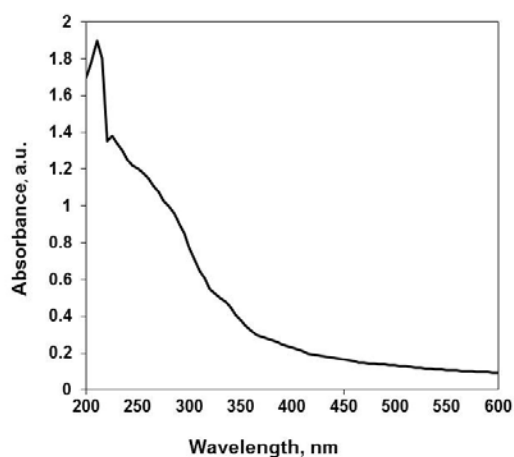
Рентгеновият анализ (XRD) на пробата (Фиг. 2) показва уширени пикове, типични за наночастици, които съответстват на рефлексии от кубичен ZnS ([111], [220], [311]). Средният размер на кристалитите в диаметър изчислен по формулата на Дебай-Шерер е приблизително

$D=4,3$ нм. Нормално е, размерът изчислен по тази формула да се различава от този, получен от СЕМ изображенията, понеже върху полученият резултат оказват влияние много фактори (нехомогенност и несъвършенства в кристалната решетка).



Фиг. 2. Рентгенова дифрактограма на проба на наночастици от ZnS

Полученият наноразмерен ZnS беше охарактеризиран и чрез UV-Vis спектроскопия. От заснетия спектър във водна среда (фиг. 3) се вижда един ясно обособен максимум при 210 нм, който се асоциира с енергията (ширината) на забранената зона на изследвания материал.



Фиг. 3. UV-VIS спектър на водна дисперсия на наночастици от ZnS

Заклучение

Изследвано е приложението на цинков и кадмиев ксантогенати като прекурсори за получаване на наночастици от ZnS и CdS при стайна температура и в среда от етилендиамин. Установено е, че при тези условия само цинковия етилов ксантогенат се превръща напълно в цинков сулфид и той може да бъде полезен източник на

сыра за утаяване на наночастици от цинков сулфид по безопасен и икономичен способ. Получените наночастици са охарактеризирани и е определен техният размер, морфология и оптични свойства.

Благодарност: Авторите благодарят за финансирането по договор МТФ-145/2015 към Минно-геоложкия университет.

Литература

- Глембоцкий, Б. А., В. И. Классен, И. Н. Плаксин. 1961. *Флотация*, М., Госгортехиздат.
- Каменов, И. К. 1988. *Химия на флотационните реагенти*, С.
- Минчева, Н., В. Ковачева-Нинова, Б. Николов. 2012. *Годишник на МГУ*, т. 55, св. II, 158-161.
- Минчева, Н., В. Ковачева-Нинова. 2013. *Годишник на МГУ*, т. 56, св. II, 139-141.
- Минчева, Н., В. Ковачева-Нинова, П. Караиванова. 2014. *Годишник на МГУ*, т. 57, св. II, 147-150.
- Митрофанов, С. И. 1962. *Исследование полезных ископаемых на обогатимость*, М., Государственное научно-техническое издательство литературы по горному делу.
- Митрофанов, С. И. 1967. *Селективная флотация*, М., Недра.
- Хан, Г. А., Л. И. Габриелова, Н. Ц. Влацова. 1986. *Флотационные реагенты и их применение*, М., Недра.
- Сое, S., Woo, W.-K., Bawendi, M.G., Bulovic, V. 2002, *Nature*, 420, 800.
- Guezi, L., Horvath, D., Paszti, Z., Norvath, Z.E., Karacs, A., Peta, G. 2000, *Phys. Chem. B*, 104(14), 3183.
- Han, Q., J. Zhao, L. Wu, J. Zhu, X. Wang. 2015. *Particuology*, 19, 45-52.
- Han, Q., Sun, Y., Wang, X., Chen, L., Lu, L. 2009 *J. Alloys Compd.*, 481, 520-525.
- Ma, G., A. Fischer, R. Nieuwendaal, K. Ramaswamy, S. E. Hayes. 2005. *Inorg. Chim. Acta*, 358, 3165-3173.
- Nelwamondo, S.M.M., Moloto, M., Krause, R.W., Moloto, N. 2012, *Mater. Res. Bull.*, 47, 4392-4397.
- Onwudiwe, D., Mohammed, A.D., Strydom, C.A., Young, D.A., Jordaan, A. 2014. *Superlattices Microstruct.*, 70, 98-108
- Rehman, A., Ali, S., Kociok-Kohn, G., Molloy, K. C. 2009. *J. Mol. Struct.*, 973, 56-60.
- Singhal, A., D. P. Dutta, A. K. Tyagi, Sh. M. Mobin, Pr. Mathur, I. Lieberwirth. 2007. *J. Organomet. Chem.*, 692, 5285-5294.
- Sun, Y., Q. Han, J. Lu, X. Yang, L. Lu, X. Wang. 2008. *Mater Lett*, 62, 3730-3732.
- Sun, Sh., Q. Han, X. Wu, J. Zhu, X. Wang. 2011. *Mater Lett*, 65, 3344-3347.

Статията е рецензирана от проф. М. Панайотова и препоръчана за публикуване от кат. „Химия“.

IRON ORE WASHING – ACHIEVE MORE WITH FEWER RESOURCES

S. Silge¹, M. Zlatev²

¹ HAVER Australia, 35 Millrose Drive, 6090 Malaga, Australia, s.silge@haveraustralia.com.au

² HAVER Niagara, Robert-Bosch-Str. 6, 48153 Muentser, Germany, m.zlatev@haverniagara.com

ABSTRACT. Producers of primary resources such as iron ore face the challenge of processing crude materials with increasing levels of impurities, which may result in the requirement for wet processing. This requirement results in a significant increase in water usage, power consumption and operating costs. Given the remote locations of most operations in Australia [2, 6], the required volumes of power and fresh water for wet processing can be very difficult to achieve. HAVER&TYLER is renowned across the world for their screening technology in wet and dry processes. The innovative Hydro-Clean® system represents a technology that may offer a cost-effective and eco-sensitive way to clean any crude materials and material blends with a grain size distribution of 0–150 mm that are contaminated with adhesive clay, slit and other impurities.

ОБОГАТЯВАНЕ НА ЖЕЛЯЗНА РУДА – КАК ДА ГО ПОСТИГНЕМ С ПО-МАЛКО РЕСУРСИ

С. Силге, М. Златев

¹ HAVER Australia, 35 Millrose Drive, 6090 Malaga, Australia, s.silge@haveraustralia.com.au

² HAVER Niagara, Robert-Bosch-Str. 6, 48153 Muentser, Germany, m.zlatev@haverniagara.com

РЕЗЮМЕ. Производителите на основните ресурси, като желязна руда, са изправени пред предизвикателството да преработват необогатената руда с все повече примеси, което може да доведе до необходимост от водни процеси при обогатяването. Това изискване води до повишена консумация на вода, електричество и нарастване на производствените разходи. Като се имат предвид отдалечеността на повечето работни площадки в Австралия [2,6], осигуряването на необходимите количества мощност и чиста вода за водните процеси при обогатяването може да се окаже трудно. HAVER&TYLER е известна по цял свят с технологията си за пресяване по сух и мокър начин. Иновативната система Hydro-Clean® е технология, която може да предложи икономичен и екологичен начин за пречистване на необогатена руда и смеси, с размер на зърната от 0–150mm, замърсени с адхезивни глини, прорези и други примеси.

Introduction

High-end steel production at a low coke consumption level and a high productivity rate can only be achieved by using high-quality, lumpy iron ore. As more pellets and sinter are used in the blast furnace burden, leading to an increase in the quality restrictions for sinter fines and concentrate for pellets, economical beneficiation processes become more important. While some iron ore companies are already marketing the 'green' iron ore pellet, other mining companies have only just commenced development of beneficiation processes for their production sites.

For a high-grade iron ore deposit, >62%, a dry crushing and sizing process is sufficient to achieve the required product quality and size fraction as lump ore, sponge ore or sinter fines. Other deposits with lower ore quality, <58%, could use selective mining and blending methods to achieve nominated grade targets, but today's quality restrictions often require advanced processing and beneficiation such as washing, separation and concentrating.

A beneficiation process to increase product quality is, by its nature, related to capital investment, and operational costs for the core equipment need to be considered. An influencing

factor of further importance is water and tailings management, with its associated costs and risks.

Iron ore producers with high mine operating costs may suffer from a low iron ore price on the spot markets in China. Beneficiation, particularly washing (scrubbing), can be the key to upgrading the ore to earn more per shipped tonne.

Depending on the ore type, quality and its degree of degradation, a washing and classifying plant can increase the iron content by 2–5%, while reducing the silica, alumina, titanium oxide, sulphur and phosphorous content through removal of fines below 0.063mm by washing. For example, decreasing the alumina content reduces the blast furnace coke consumption level, while increasing the productivity and reducing the consumption of flux.

To increase the iron ore quality, it is necessary to liberate soft and friable lateritic masses, fine sand and limonitic clay particles adhering to lumpy ore. This may also be required for iron ores which consist of coarse and fine granular particles of hematite intermixed with barren sand or sticky limonitic clay, or in hard and porous hematite lumps, which invariably have cavities / pores filled with goethite / limonite and lateritic clay-like materials that need substantial elimination [1].

Scrubber drums, log washers or screw washers are commonly used in the industry today. These machines consume high volumes of water and energy. High-pressure washing with a HAVER Hydro-Clean® could offer an opportunity to save approximately 50% water and 10% energy compared to the traditional washing systems, whilst also reducing the capital and operational costs.

The small footprint and the low weight of the HAVER Hydro-Clean® compared to the traditional washing equipment create new opportunities and support innovative ideas in mining by making semi-mobile or completely-mobile units on trailers technically and economically feasible.

This paper presents a theoretical comparison of an iron ore washing process using a traditional drum scrubber system and a HAVER Hydro-Clean® high-pressure washing system. It

delivers a high-level overview addressing water usage, energy usage, product quality and potential value for the user, underpinned with results from the HAVER Hydro-Clean® lab and pilot scale test works.

Fundamentals of washing processes

Run of mine material (ROM) consists mainly of two components – usable material and impurities. In hard rock and unconsolidated rock processing, impurities consist of clay-like and loamy components – fine particles with a grain size < 63µm. Different types of impurities occur within the feed material. They are either loose between the usable particles, binders, coatings, agglomerates or concrescences (Fig. 1).

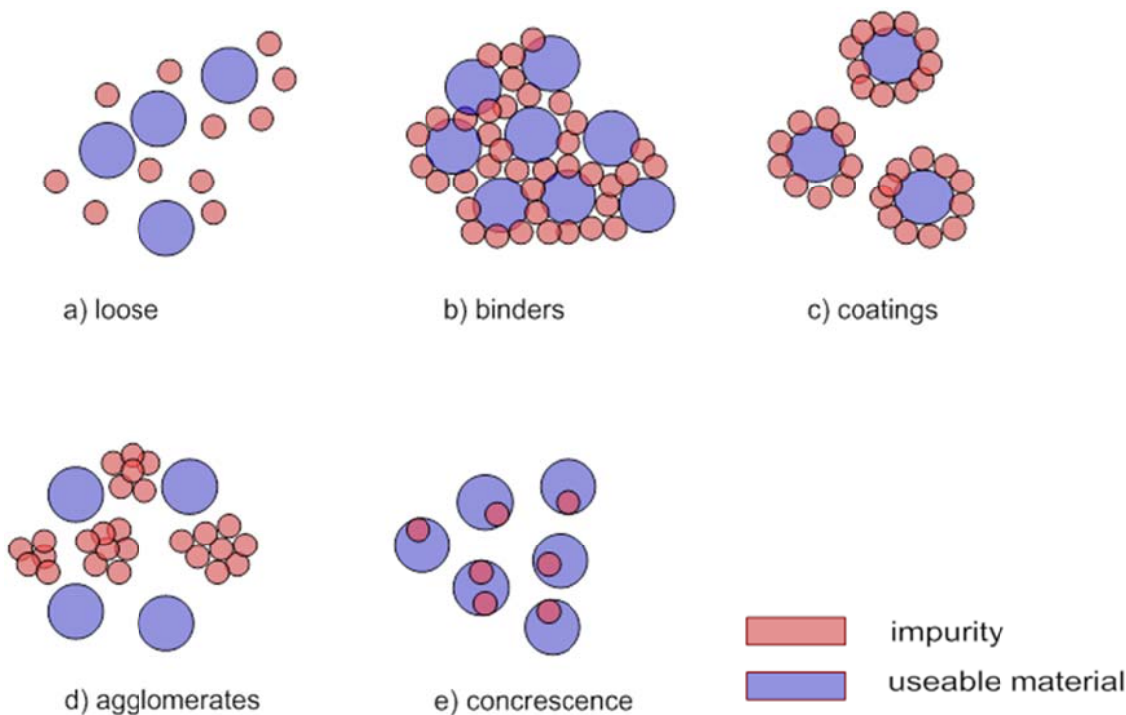


Fig. 1. Binding types of particles and agglomerates

The bonding forces between the particles are affected by attracting forces between the grains, e.g. capillary forces from fluid bridges, solid bridges and van-der-Waals forces between the grains. Washing processes apply energy in the material bed to dissolve these bonding forces. By these means, the impurities are suspended in water and can be separated in a classification or separation process. During the washing process, only a certain amount of energy should be applied – sufficient to loosen the bonding forces and low enough not to comminute the materials or create unnecessary wear.

The variables influencing the washing process are retention time and energy intensity. The energy input results from the product of both variables:

$$\text{Energy input} = \text{retention time} \times \text{energy intensity [Ws]}$$

The success of the washing process is bound to the interaction of the variables. For optimal washing results, minimum values for retention time and energy intensity are

necessary, but these values depend on the specific granulometrical, mechanical, chemical and mineralogical properties of the usable material and the impurities. [3]

SYSTEMATICS OF WASHING MACHINES

A global analysis of the function and construction of the main washing technologies differentiated between two groups of stress in the washers: impact stress and shearing stress. As the result of this analysis, a construction catalogue was developed where the majority of washing machines were listed and classified.

The construction catalogue (Fig. 2) consists of two parts: process and equipment. In the former, the machines are differentiated by their main and micro processes, the form of energy input and mechanisms. In the latter, a schematic diagram of equipment, a name and a numeration are given.














| process | | | | | equipment type | | | |
|--------------|--|--------------|---------------------|-----------|--|--|---|------------|
| main process | micro process | energy input | principle of action | mechanism | examples | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | Nr. | |
| dissolving | disaggregation | mechanical | shear | agitator |  | clay grinder | 1 | |
| | washing | | | agitator |  | attrition cell | 2 | |
| | | | | paddle |  | paddle washer | 3 | |
| | | | | log |  | log washer | 4 | |
| | | | | screw |  | coarse material washer | 5 | |
| | | | | |  | screw washer | 6 | |
| | | | | rotor |  | hurricane | 7 | |
| | | | | drum |  | washing drum | 8 | |
| | | | | | vibrating drum |  | vibrating washing drum | 9 |
| | | | | | |  | vibrating washer | 10 |
| | | | | shear | log |  | turbowasher | 11 |
| | | | | hydraulic | impact | nozzle |  | wet screen |
| |  | Hydro Clean | 13 | | | | | |

Fig. 2. Schematic diagram of washing equipment

Scrubber drums are based on shearing stress, where the material is stressed by the rotation of the active mechanical component. A shearing stress between the feed material and the washer tub occurs. Due to friction between the particle surfaces, agglomerations and impurities associated with clay and loam are dis-agglomerated and their bonding forces are dissolved. The simultaneous flow of water and feed material through the process area enables the dispersion of the fine particles in water and their classification. The retention time is determined by the length of the washer tube. Retention time may be varied by adjusting the inclination angle.

In contrast to machines operating with shearing stress, machines operating with impact stress use impact or compressive forces to dissolve the bonding forces. Impact and compressive forces differ in their stressing speed. In these machines, either hydraulic or mechanical energy is applied to the material. In the vibrating washing drum, exciters generate a high-force, vibrating action, resulting in an intensive scrubbing process.

High-pressure water jets are used to apply hydraulic energy. In this case, the individual water drops act as the 'action tool'. Depending on the water pressure, very high stressing speeds can be achieved. In these cases, the retention time is a result of either the length of the washer tube or the speed of the discharge belt, as in in the case of the HAVER Hydro-Clean®. [3]

A comparison of the different machine types can be made with the help of independent classification numbers. According to Hoeffl [8], the following technical / economical classification numbers are used:

Specific power consumption: $W = \text{installed power [kW]} / \text{feed rate [t/h]}$

Specific water consumption: $H = \text{water amount [qm/h]} / \text{feed rate [t/h]}$

Specific energy density: $E = \text{installed power [kW]} / \text{machine volume [qm]}$

Technical description Hydro-clean® wash machine

The HAVER Hydro-Clean® is completely new machine technology for the mineral processing industry, although water-jet monitor guns have been used in commodities such as alluvial gold, diamonds and emeralds [9]. The first application of the Hydro-Clean® was for washing aggregate minerals. Subsequent to this conventional application, today there are units in operation within the recycling industry (building rubble) and minerals industry (diamonds, gold, limestone and gypsum).

The newly developed HAVER Hydro-Clean® is a high-pressure washing system. It can be used for economical cleaning of sticky clay, soil and other impurities from raw material with a size fraction of 0–150mm. The water pressure is adjustable at the equipment and can reach up to 16,000 kPa with a water and energy consumption between 0.08–0.2 m³/t and 0.28–0.56 kW/t of feed material. The intensity of water pressure and hydraulic force are determined beforehand and, in most cases, lie in the range of 6,000–16,000 kPa.

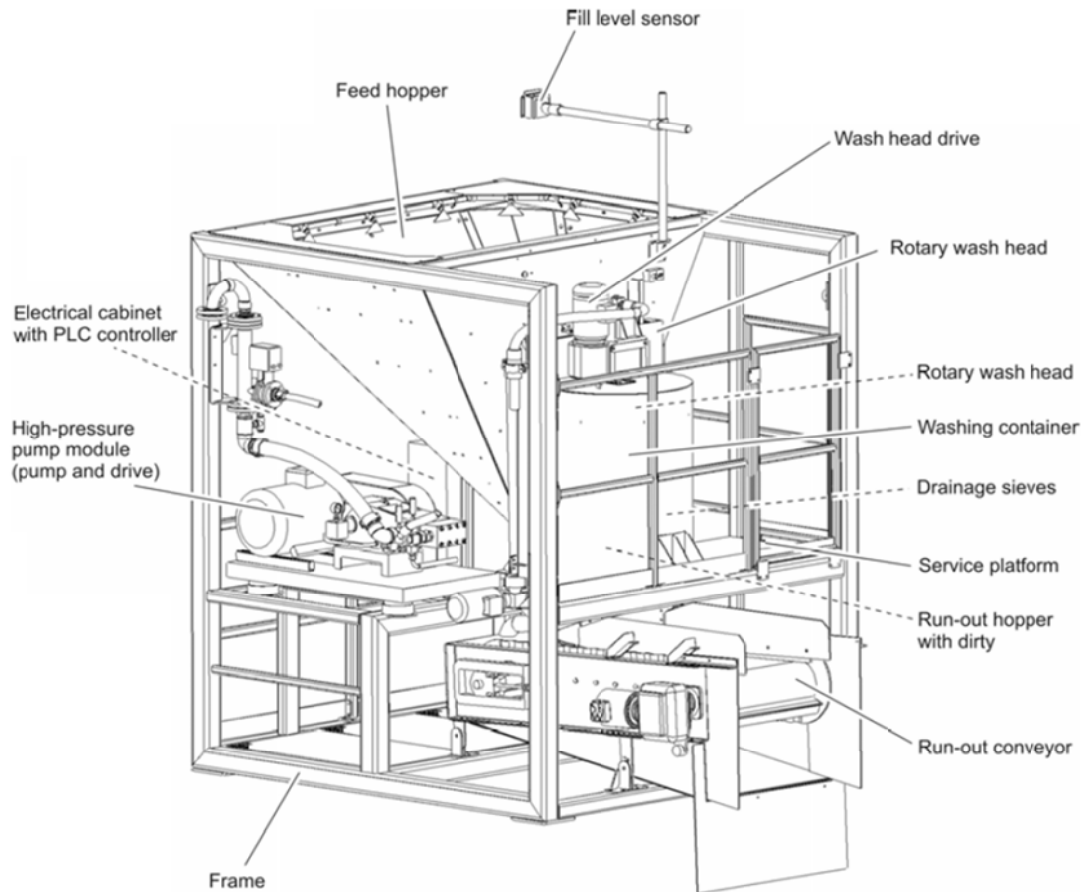


Fig. 3. HAVER Hydro-Clean® technical description

The HAVER Hydro-Clean® (Fig. 3) consists of a vertical washing drum, which has a feed hopper mounted on one side and a discharge conveyor belt on the other. The washing chamber, the central element of the HAVER Hydro-Clean®, consists of an upright cylinder which is lined with polyurethane panels. The washing chamber contains a rotor, which is mounted on its top side and consists of several water nozzles.

Some additional features of the HAVER Hydro-Clean® include the variable height adjustment at the rotary wash head, the discharge belt and the controlled feeding system that can be optimally adjusted to the bulk material and can produce outstanding washing results.

The HAVER Hydro-Clean® mode of operation begins with the material being continuously fed by a conveyor belt into the feed hopper. Small water jets are mounted on the side wall of the hopper, creating a low pressure downstream current, which helps the material, particularly sticky material, to flow into the washing chamber. The height of the material in the hopper is constantly monitored by a laser level indicator. From there the material passes a slide gate into the washing container and forms a column of material. The material is cleaned by being exposed to high-pressure streams of water that come from the washing rotor and spray nozzle combination, located on the top third of the cylinder. Water jets strike with a speed of up to 200 km/h on the particle surfaces. The nozzles are adjustable. When they are positioned in the movement direction of the rotor, the water distributed to the reactor is forced through the material, creating a ploughing effect. The cleaning process is

assisted by the friction and shear forces resulting from the material movement around the chamber in a vortex. Liberated fines material and process water are discharged from the washing chamber through the openings in the polyurethane panels at the side and are collected by a waste water pipe. The waste water discharge is sent for water treatment or further processing. The washed material passes through the run out hopper onto the variable speed discharge conveyor and is sent to a washing screen where the dis-agglomerated contamination is rinsed off.

The above process makes the HAVER Hydro-Clean® different from all washing technologies available in the market. Its ability to incorporate automation through advanced programmable logic controller makes it the most technologically advanced machine in the washing market today. [3]

Laboratory test works

To determine the general feasibility of high pressure washing for a certain material, HAVER developed the laboratory scale test unit: Hydro-Clean® 200 Lab (Fig. 4). The Hydro-Clean® test unit treats a material sample in a similar way to the industrial scale process by using a high-pressure water jet. A sample is placed on a stack of two wire mesh sieves with top size of 2mm and bottom 0.8mm to allow the water and liberated fines to rinse through while washing. The stack with the sample sits in an acrylic-glass covered process chamber.

In the top of the process chamber, above the material sample, a rotating, high-pressure nozzle is installed and connected to a high-pressure water pump delivering up to 16,000 kPa water pressure. It is possible to adjust pressure level and retention time parameters.

To demonstrate the effect of high-pressure washing on iron ore, a material sample 0–10mm was taken from a dry screening plant and split into representative samples for testing. Some physical properties, such as grain size distribution, bulk density, moisture content, and visual description (Fig. 5), chemical characteristics such as loss of ignition (LOI) and a generous element analysis were determined to aid interpretation of correlations between material pre- and post-treatment.

The target of the washing tests was to liberate the impurities from the valuable material (substrate) by de-agglomeration, disintegration and elimination of fines bonded to the material surface and cavities / pores. The test series, at a pressure level of 14,000 kPa, was carried out at two retention times: 6 and 12 seconds.



Fig. 4. Haver Hydro-Clean® 200 LAB

A visual examination of the particles of the unwashed dry material sample showed an irregular particle shape and surface structure with significant amounts of fines adhering to the rugged and edged surface.

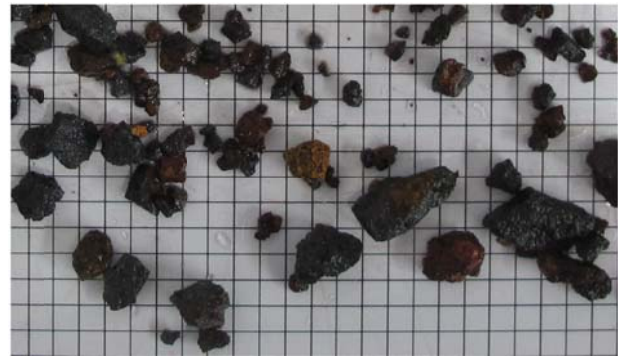


Fig. 5. Dry Material Sample 0 – 10 mm; Washed Material Sample 2 – 10 mm

A particle size distribution of the feed material (Fig. 6) was prepared as a dry and wet sieve analysis using a Haver EML 200 test sieve shaker. These distributions showed that the feed material still contained 2–4% of free fines in a size –0.063mm and, in addition to this, about 7–10% of bonded fines – 0.063mm.

The chemical analysis (table 1) of the feed material sample in a size of 0–10mm showed an iron (Fe) content of about 61.0%, silica (SiO₂) content of 4.5%, alumina (Al₂O₃) content of 3.2% and an LOI of 4.4%. The analysis of the fine fraction of – 0.063mm presented an iron content of 52%, silica 8.1%, alumina 7.1% and an LOI of 6.4%.

Table 1. Chemical analysis of dry feed fines and washed product

| | Fe | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | LOI | P ₂ O ₅ |
|---------------------------------|-------|------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|
| Dry Feed Material 0–10mm | 60.87 | 4.42 | 3.15 | 4.38 | 0.04 |
| Fines –0.063mm | 52.32 | 8.12 | 7.18 | 6.44 | 0.04 |
| Washed Material 2–10mm | 64.39 | 2.52 | 1.97 | 3.34 | 0.01 |
| Washed Fines 0.063–2mm | 62.62 | 4.78 | 2.31 | 3.35 | 0.03 |

The material characteristic shows that the fine dry material 0–10mm contains up to 12% fines –0.063mm that has poor quality with a low iron content and high amounts of impurities as SiO₂ or Al₂O₃. Assuming the fines attached to the surface of the larger particles are responsible for the lower product quality of the dry fines 0–10mm, a liberation and elimination of those particles would increase the quality of the coarser particles.

The washed material appeared in two fractions on the Hydro-Clean® 200 Lab after the treatment: a top sample with a size of +2mm and a bottom sample with +0.8mm. Both fractions of all washing tests at 6 seconds and 12 seconds show a full liberation and elimination of fines (Fig. 7). The chemical analysis of the washed material samples shows a significantly higher amount of iron and a lower amount of impurities in the fraction 2–10mm compared to the dry feed material sample 0–10mm (Table 1). For the fraction 0.063–2mm the results are similar to the fraction 2–10mm, except silica, which is on the same level as the feed material.

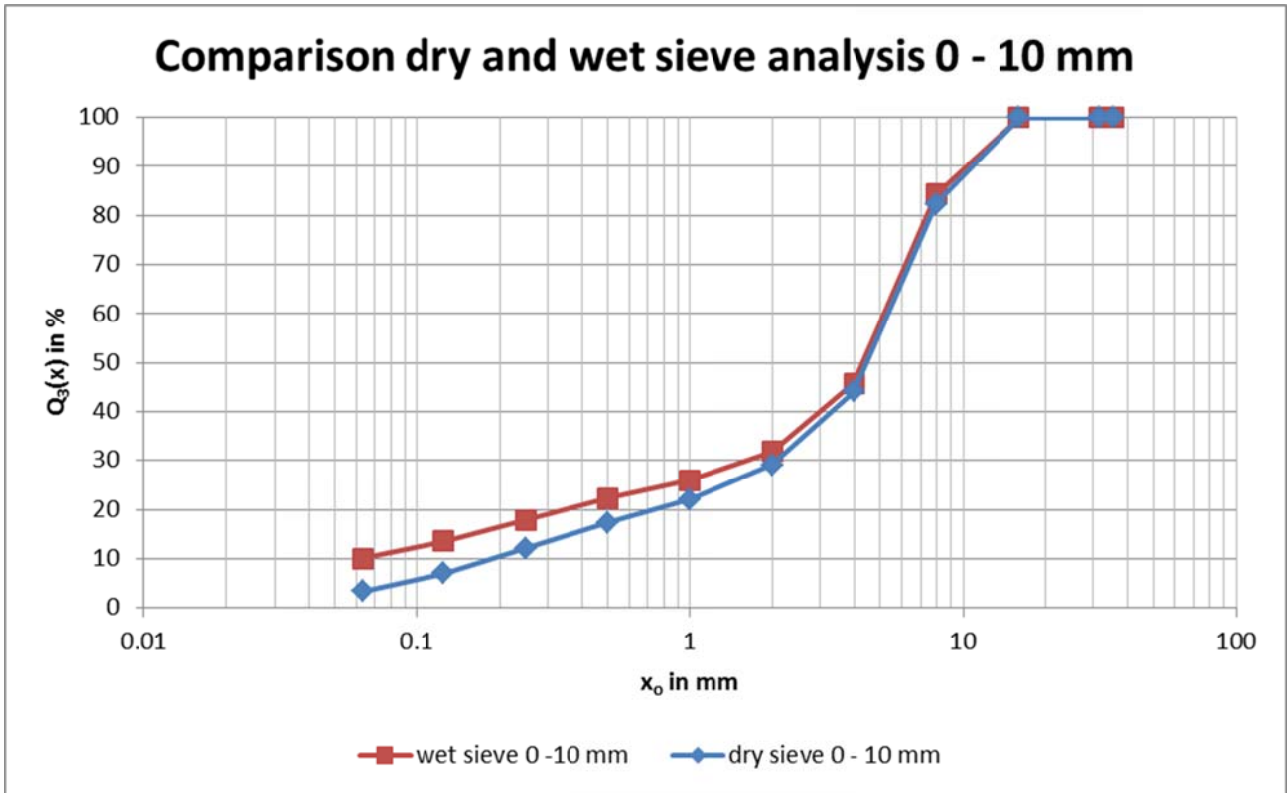


Fig. 6. Feed material grain size distribution, dry and wet sieve analysis

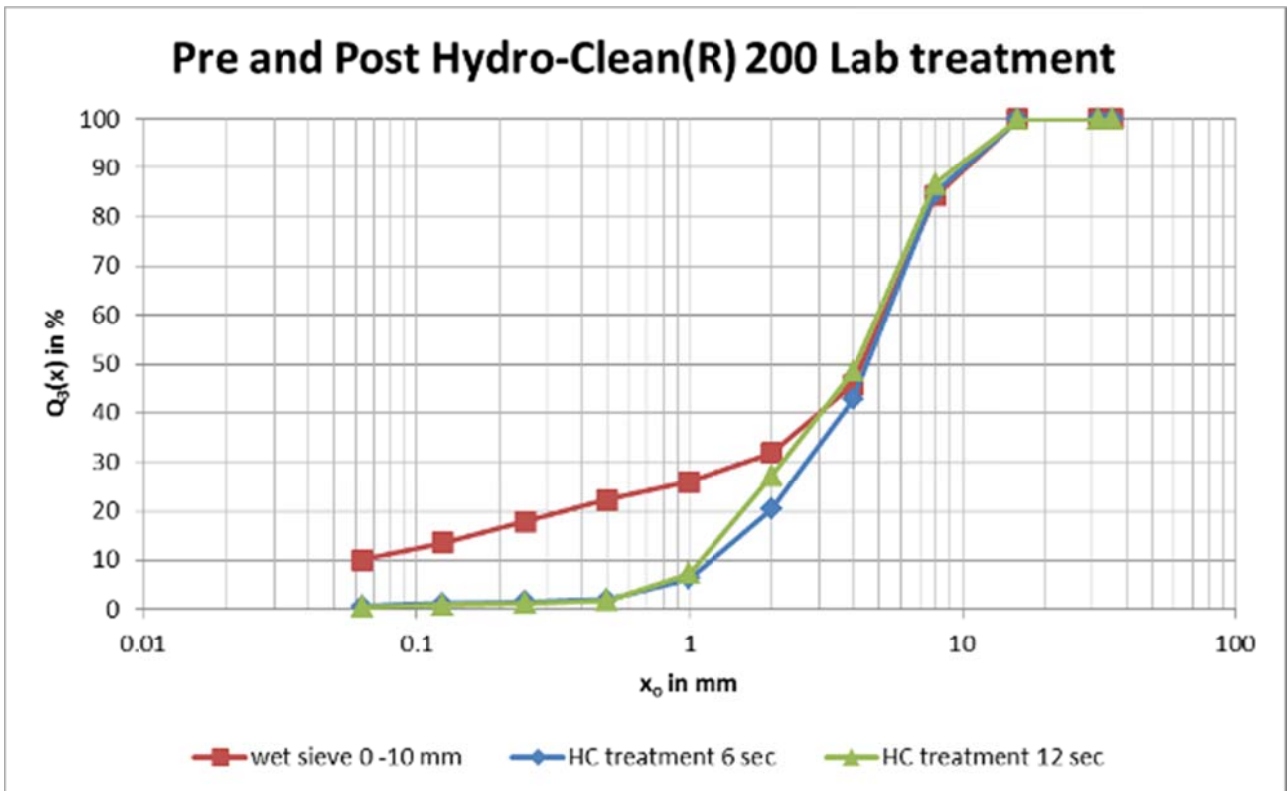


Fig. 7. Grain Size Distribution – Iron Ore Pre- and Post Hydro-Clean® Treatment

Based on a spot market price for an MBI0I-62 type iron ore from January 2015, the value-in-use for the washed material compared to the unwashed material would increase by approximately 11 US\$ per shipped tonne [4, 5].

Pilot test works

If a laboratory-scale feasibility study shows positive results and evaluation of a business case demonstrates a benefit for an industrial-scale operation, a pilot scale test can be conducted. In such cases, a HAVER pilot test plant Hydro-

Clean® 350 with a capacity of up to 12t/h can be used to prove the functionality for a commercial-scale plant. The pilot test plant can be either a semi-mobile sea-container solution (Fig.

8) or fully-mobile on a trailer. Both test plant solutions consist of a Hydro-Clean® 350 high-pressure washing unit and a horizontal rinse screen with spray bars.



Fig. 8. Hydro-Clean® 350 semi-mobile pilot test plant

A stockpile of low quality, fine iron ore with an average iron content below 53% Fe in a size of 0–30mm (Fig. 9) was tested in a semi-mobile washing plant. The -0.063mm content of the feed material was about 20%, which included both free and

bonded fine particles. The trial objective was to increase the iron content of the fraction in the size of 1–30mm and minimize the amount of SiO₂ and Al₂O₃. The test was conducted with a feed rate of 8t/h. The cut size on the rinse screen was 1mm.



Fig. 9. Iron Ore Fines 0 – 30 mm, left before washing, right after washing

A continuous test run demonstrated good liberation of fines and an increase of the iron content and elimination of SiO₂ and Al₂O₃ (TAB 2) in the washed material (Fig. 9). The chemical analysis of the washed material showed an average iron content of 58% and a significant decrease in Silica to approximately 4.5%. The washed material became a more valuable product [7].

Table 2. Chemical analysis of dry feed and washed iron ore

| | Fe | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ |
|------------------------------|------|--------------------------------|------------------|
| Dry Feed Material 0–30mm | 52.8 | 2.2 | 11.5 |
| Washed material 1–30mm, 8t/h | 58.1 | 1.9 | 4.4 |

Iron ore process route with Hydro-clean®

In this theoretical scenario, a medium-grade hematite deposit with an average quality of about 58% Fe is chosen as an example. The maximum feed capacity of the plant is 800t/h.

The feed material characteristics, e.g. the clay content, vary with mined block location in the pit. The moisture content of the ROM fluctuates between 3 and 8% depending on the seasonal weather conditions.

The chosen flow sheet (Fig. 10) consists of a heavy-duty feed hopper with an apron feeder. As the feed material can contain up to 35% of fines 0–10mm, a scalping step based on a HAVER F-Class DS with a double deck configuration of 150mm top deck and 10mm bottom deck is selected to relieve

the crusher and produce a fine product cut size with 0–10mm on one machine.

The oversize material 150–1000mm is crushed in a jaw crusher with 100mm closed gab. The crushed material is then sent to a HAVER F-Class D with a double deck configuration with negative screening setup on the second deck. The top deck cut size is 80mm and is used as a relief deck. That material is sent to a secondary crushing circuit together with the oversize material from the bottom deck. The bottom deck creates two products at the same time: one fine product in a size of 0–10mm in the first part of the screen deck and 10–35mm lump size material in the second part of the screen.

The secondary comminution process uses a cone crusher with a 38mm gap in a closed circuit with a HAVER F – Class D with a two deck configuration. The oversize material 35–80mm from the top deck is sent directly back to the cone crusher. The bottom deck delivers a lump ore product of 10–35mm and, as undersize, a sinter fines product measuring 0–10mm.

The lump ore stream 10–35mm and the fine ore stream 0–10mm can be sent either to a washing plant for further upgrading, or, if the quality is high and no processing is required, the material stream can be sent to the product stockpile.

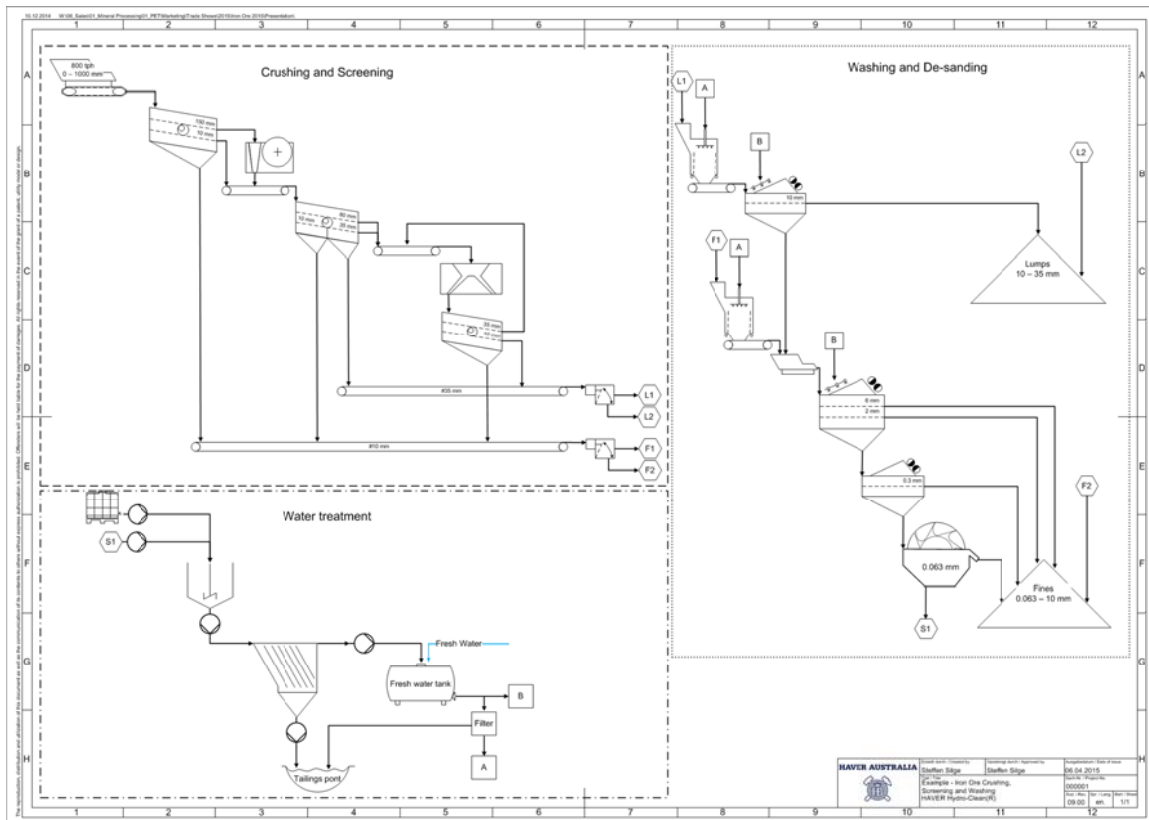


Fig. 10. Flow sheet of a 5,000,000 t/yr iron ore operation with HAVER Hydro-Clean®

The washing plant consists of two HAVER Hydro-Clean® 2000 high-pressure washing units: one for the lump ore and one for the fine ore. Both washing units are designed for a maximum capacity of 400t/h consuming 45m³/h water. For the lump ore material, the washed material and the wash water are discharged onto a HAVER XL – Class rinse screen with a one deck set up at a cut size of 10mm and three spray bars on the top deck with a water consumption of up to 150m³/h. The oversize material is an upgraded lump ore that is transferred to the stockpile as a product. The undersize material and most of the wash water flows to the product screen for washing of the sinter fines, using gravity to support the rinse effect of the screen. For the sinter fines material, a HAVER XL-Class rinse screen with a two deck set up and three spray bars on the top deck with a water consumption of up to 100 m³/h is used. The top deck works as a relief deck with a cut size of 5mm while the bottom deck prepares the fine cut at 2mm. The oversize material of the top deck and bottom deck are taken to the stockpile as an upgraded product.

The tailings from the primary washing and rinsing process consisting of the undersize material –2 mm of 120t/h and the wash and rinse water from the prior process of about 280m³/h could then be treated further in additional beneficiation steps. This could be done in a sand recovery system to recover the fine fraction between a size of –0.063mm and 2mm using a dewatering screen with a cut size of 0.3mm in combination with a bucket wheel. Using a dewatering screen before the bucket wheel reduces the total solid mass transport in the tailings stream to 60t/h and the volume flow to 270m³/h.

The 260m³/h overflow water from the bucket wheel still carries fine material in a size fraction –0.063mm. That can then be directed to a further processing step using a waste water treatment system, including a flocculation system combined with a lamella clarifier to recycle the water back into the primary washing and rinsing process.

The thickened tailings from the lamellar clarifier are pumped to a tailings pond for further settling. The clarified water is pumped to a recycling water tank where fresh water is added

to compensate for water losses during processing. The tank water may be directly used on the rinse screens, whilst the water for the Hydro-Clean® is filtered before it enters the high-pressure pumps to minimize wear and tear.

Comparison Hydro-clean® VS. Scrubber drum

By exchanging traditional scrubber drums with Hydro-Clean® washing units, several benefits in the process and plant layout can be achieved. A direct comparison of a Hydro-Clean® and a Drum Scrubber (Table 3) points out the major differences of both systems.

For the process scenario described above, the total calculated water flow using two drum scrubbers and two rinse screens is 800m³/h for processing 800t/h of ore. The balance sheet using two Hydro-Clean® washers and the required screens requires 390m³/h water for 800t/h of ore. The Hydro-Clean® process requires 354kW while the process using scrubber drums need 344kW. The specific water consumption of the Hydro-Clean® in combination with the rinse screen can be considered as 0.49m³/t compared to 1m³/t with the scrubber drum setup.

Table 3. Comparison of one drum scrubber, one Hydro-Clean® unit and one rinse screen, process related data

| Unit | Drum Scrubber | Hydro-Clean® | Rinse screen |
|--|---------------|--------------|--------------|
| Solid Feed Capacity [t/h] | 400 | 400 | 400 |
| Retention Time [sec] | 180 | 3 | 60 |
| Wash Water Consumption [m ³ /h] | 250 | 45 | 150 |
| Specific Water Consumption [m ³ /t] | 0.63 | 0.11 | 0.38 |
| Installed Power [kW] | 135 | 140 | 37 |
| Specific Energy Consumption [kW/t] | 0.34 | 0.35 | 0.09 |



Fig. 11. Sand Recovery System: left Hydro Cyclons in combination with Dewatering Screens, right Bucket Wheel

Saving water in the washing process can lead to several further potential savings along the process chain. For a sand recovery system, using less water makes it possible, for example, to use a bucket wheel (FIG. 11). The calculated settlement area for a bucket wheel using the Hydro-Clean® process which requires 390 m³/h of water is 24m² compared to 50m² using drum scrubbers requiring 800m³/h. That qualifies the Hydro-Clean® process for using a bucket wheel and disqualifies the use for the drum scrubber application, thus another sand recovery system needs to be chosen. A common method is the use of hydrocyclones in a closed circuit with dewatering screens (Fig. 11).

The energy consumption of a hydrocyclone in combination with a dewatering screen and the required pumps can be considered 144kW. The required energy for a dewatering screen and a bucket wheel for this application can be considered with 42kW installed power.

Table 4. Comparison of hydrocyclones and bucket wheel, process related data

| Unit | Hydrocyclone and Dewatering Screen | Dewatering Screen and Bucket Wheel |
|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Cut Size | 0.063 | 0.063 |
| Solid Feed Capacity [t/h] | 120 | 120 |
| Water Flow [m ³ /h] | 800 | 390 |
| Installed Power [kW] | 144 | 42 |
| Specific Energy Consumption [kW/t] | 1.2 | 0.35 |

Hence, in the sand recovery step, the Hydro-Clean® in combination with a bucket wheel requires about 92kW less power than the scrubber drum process with hydrocyclones.

Table 5. Comparison of one drum scrubber, one Hydro-Clean® unit and one rinse screen, design related data

| Unit | Drum Scrubber | Hydro-Clean® | Rinse screen |
|---------------------------------|---------------|--------------|--------------|
| Feed Size max. [mm] | 360 | 150 | 100 |
| Length [m] | 10 | 4 | 6 |
| Width [m] | 4 | 4 | 2.8 |
| Heights [m] | 4 | 4 | 2.5 |
| Volume [m³] | 160 | 64 | 42 |
| Specific Energy Density [kw/m³] | 0.84 | 2.19 | 0.88 |
| Static Weight empty [t] | 40 | 10 | 16 |
| Static Weight loaded [t] | 85 | 15 | 25 |

The design schematic shows a total required build in volume for the two drum scrubber plus rinse screens of 395m³ and a static weight in operation of 220t. Compared to the two Hydro-Clean® in combination with rinse screens, the build in volume is about half, with 204m³, and a static weight in operation is about a third, with only 80t. This has an essential impact on the required steel structure of a building. Due to given facts, a semi-mobile or even fully-mobile plant with one or more drum scrubbers can only be considered using a heavy-duty steel construction, e.g. mounted on a caterpillar drive, while a Hydro-Clean® unit with rinse screen can be installed and operated on a standard truck trailer (Fig. 12).



Fig. 12. HAVER Hydro-Clean® 2000 mobile plant

CONCLUSIONS

A systematic overview of the available washing technologies in the market has been given. The laboratory and pilot scale test work results demonstrate the potential use in iron ore applications, with substantial cleaning results. The Hydro-Clean® process is an innovative alternative with significant water and energy saving potential compared to a common washing process with a drum scrubber. The compact and modular design of the Hydro-Clean® allows the construction of semi-mobile and fully-mobile plants or reduces required steelworks for a stationary plant.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank Dr.-Ing. Hagen Mueller (HAVER Engineering, Meissen, Germany) who collected and analyzed much of the data that made a comparison of drum and high-pressure washing possible. Special thanks goes to the members of LabWest (Malaga, Australia), who have been responsible for the chemical analysis as well as to B.Sc. Dieter Makowlew (HAVER Australia), who carried out the laboratory test works, and our colleague Duncan High (WSTyler, St. Catharins, Canada), for his valuable comments and revision.

REFERENCES

- [1] Indian Bureau of Mines, 2012, Vision 2020 Iron & Steel, Indian Bureau of Mines, Chapter 3, Page 36 – 38. Available from <<http://ibm.nic.in/index.php?c=pages&m=index&id=253>> [Accessed: 05.12.2014]
- [2] Stewart AJ, Raymond OL, Totterdell JM, Zhang W, Gallagher R, 2013, Australian Geological Provinces, 2013.01 edition. 2013.01 ed. Scale 1:2500000. (Geoscience Australia, Canberra, Australia)
- [3] Grotjohann P, Mueller H, 2010, Innovative and resource-preserving washing processes for primary and secondary raw materials (XXV International Mineral Processing Congress, Brisbane)
- [4] MetalBulletin – Iron Ore Index, from <<http://www.mbironoreindex.com/>> [Accessed: 08.01.2015]
- [5] MetalBulletin, 2014, Iron Ore Index Guide: Methodology - Specifications and Usage, from <<http://www.mbironoreindex.com/>> [Accessed: 10.12.2014]
- [6] Prosser I, Wolf L, Littleboy A, 2011, Water in mining and industry (Water - Science and Solutions for Australia Series, CSIRO)
- [7] Krellmann J, Hoppe J, Grotjohann P, 2008, internal presentation 'Iron Ore Washing – pilot test results', (HAVER Niagara, Muenster, Germany)
- [8] Hoeffl K, 1993, Comminution and Classifying Machines, Page 32 - 36 (Schluetersche Verlagsanstalt, Hannover, Germany)
- [9] Savanick GA, 1997, Hydraulic Mining Section 6.0 Fluid Jet Technology 5th Edition, Page 12 (Water Jet Technology Association, Saint Louis, USA)

Recommended for publication by Editorial board.