

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

Том **59**
Свитък II: ДОБИВ И ПРЕРАБОТКА НА
МИНЕРАЛНИ СУРОВИНИ

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

Volume **59**
Part II: MINING AND MINERAL PROCESSING



Издателска къща “Св. Иван Рилски”
Publishing House “St. Ivan Rilski”
София, 2016
Sofia, 2016

ISSN 1312-1820

РЕДАКЦИОННА КОЛЕГИЯ

доц. д-р Павел Павлов – главен редактор
проф. д-р Вяра Пожидаева – зам. главен редактор
доц. д-р Елена Власева – 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

доц. д-р Елена Власева – 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

Г.Стоянчев Е. Михайлов Кр. Дерменджиев К. Куцаров Г. Дачев	Препоръчвана система за безцеликово разработване на метазалежа в условията на участък „Мързян север“, мина „Ерма река“	9
А.М. Гальперин А.М. Петряков Е.А. Семенова	Дистанционен контрол на състоянието на техногенни масиви на горни предприятия	14
Елена Демирева	Организацията на депа за строителни отпадъци	19
Ърнст-Дитер Хорниг	Заздравяване на почвата със синтетични влакна	24
Дору Циоклеа Константин Лупу Йон Герге Флорин Радои Корнелиу Боанта	Нови инструменти, които могат да бъдат използвани във вентилационни мрежи	27
Ивайло Копрев Жанета Станева Костадин Христов Тихомир Попов	Внедряване на безвзривна технология на добив с използване на Surface Miner Wirtgen 2500 SM в кариера „Козяк“	32
Костадин Христов Тихомир Попов Жанета Станева	Сравнителен анализ между две инсталации за преработка на варовик, добит в кариера „Козяк“	36
Стефан Пулев	Проходимост на рудничен самосвал през технологичен път със страничен наклон	40
Ксиаолинг Ли-Щерева	Приложение на метода на крайните елементи за изследване устойчивостта на бордовете на открити рудници Фу Шун (Китай) и Марица-изток (България)	43
Михаил Вълков Радостин Каракерезов	Програмна реализация на един нелинеен стохастичен модел в механика на мулдата – наклонен пласт част I	49
Михаил Вълков Радостин Каракерезов	Програмна реализация на един нелинеен стохастичен модел в механика на мулдата – наклонен пласт част II	52
Диана Македонска Елена Власева	Пожарни инциденти в транспортни тунели – статистика, анализ, моделиране	56
Захари Динчев	Вентилация на складове за промишлени взривни вещества с ветровентилатори	64

Калинка Величкова Майя Вацкичева Пламен Савов	Концентрация на въглеродния диоксид в атмосферата на лекционна зала с естествена вентилация	72
Марин Ранчев	Технологични възможности за максимално разкриване на рудните минерални фази при зърнометричната подготовка на суровината в ОФ „Асарел“	79
Стефан Пулев	Динамика на двукорпусна резонансна пресевна уредба	86
Тодор Ангелов Иванка Вълчанова Александър Цеков	Разработване на технологична схема на пилотен хидрометалургичен завод за извличане на мед и благородни метали от металургични отпадъци	90
Теодора Янкова	Цементация на благородни метали от кисел разтвор на тиокарбамид	95
Маринела Панайотова Господинка Гичева	Концентриране и спектрофотометрично определяне на цианиди, отговарящо на повишените изисквания за мониторинг на повърхностни води	99
Ивайло Найденов	Влияние на рециклирането на плутония върху материалния баланс на ядрения горивен цикъл	105
Иван Каназирски Петя Генчева	Пречистване на сондажни води, замърсени при добив на нефт	111
Маринела Панайотова Нели Минчева Господинка Гичева Светлана Браткова Любомир Джерахов	Отпадъчна вода от нефтодобив – химичен състав и оценка на въздействието ѝ върху околната среда	114
Нели Минчева	Състав и третиране на отпадъчни води от добива на нефт	120
Петя Генчева	Наноразмерни частици отложени върху арамидни влакна	126
Методи Златев Петер Гротйохан	Цементный завод будущего	130
Ивелина Желева Пламен Георгиев Стоян Грудев	Адсорбция/десорбция на арсенатни йони върху/от гьотит и хематит	137
Пламен Георгиев Борислав Пенчев	Моделиране дисперсията на финни прахови частици (PM ₁₀) в атмосферата, отделени при работата на ТЕЦ „Марица Изток-2“	142
Росен Иванов Светлана Браткова Анатолий Ангелов	Анализ на работата на седиментни микробни горивни клетки, засадени с различна растителност	147

Полина Младенова Александър Луканов Анатолий Ангелов	Високо луминисцентни въглеродни наночастици като биосензори за мониторинг на тежки метали	152
Иван Николов Александър Луканов Анатолий Ангелов	Прилагане на въглеродни квантови точки в развитието на органичните фоточувствителни слънчеви клетки	156
Пламен Георгиев Ирена Спасова Марина Николова Стоян Грудев	Биоремедиация in situ на почва тежко замърсена с цветни метали и арсен	160
Стоян Грудев Ирена Спасова Пламен Георгиев Марина Николова	Механизми на биологично окисление на уран в природни екосистеми	163
Ирена Спасова Марина Николова Пламен Георгиев Стоян Грудев	Биологично излугване на метали от отработена руда, свързано с добив на мед, опазване на околната среда и генериране на електричество	167
Ивелина Желева Пламен Георгиев Стоян Грудев	Адсорбция/ десорбция на арсенатни йони върху/ от гьотит и хематит	172
Тотев Л. Картозия Б.А. Корчак А.В.	Състояние и перспективи на развитието на подземното градско строителство като част от проблемите на усвояването и запазването на земните недра	177

CONTENTS

G. Soyanchev E. Mihaylov Kr. Dermendjiev K.Kutsarov G. Dachev	Recommended system without pillar development of metadepozit in the condition of a section "Marzqn north", mine "Erma river"	9
A.M. Galperin A.M. Petryakov E.A. Semenova	Remote control of the man-made massives state at the mining enterprises	14
Elena Demireva	Organization of facilities for construction waste	19
Ernst-Dieter Hornig	Soil reinforcement with synthetic fibres	24
Doru Cioclea Constantin Lupu Ion Gherghe Florin Rădoi Corneliu Boantă	New tools that can be used in ventilation networks	27
Ivailo Koprev Janeta Staneva Kostadin Hristov Tihomir Popov	Implementation of non-explosive technology for mining by using Surface Miner Wirtgen 2500 SM in Kozyak quarry	32
Kostadin Hristov Tihomir Popov Janeta Staneva	Comparative analysis between two installations for processing the limestone mined in Kozyak quarry	36
Stefan Pulev	Roadability of a mining dumper truck on roads with transverse slope	40
Xiaoling Li-Shtereva	Application of the finite elements for testing the slope stability of Fu Shun (China) and Maritza-Iztok open pits (Bulgaria)	43
Michail Vulkov Radostin Karakeresov	Program realization of a nonlinear stochastic model in mining subsidence - inclined seams part I	49
Michail Vulkov Radostin Karakeresov	Program realization of a nonlinear stochastic model in mining subsidence - inclined seams part II	52
Diana Makedonska Elena Vlasseva	Fire accidents in road tunnels – statistics, analysis, modelling	56
Zahari Dinchev	Wind ventilation of industrial explosives storage facilities	64
Kalinka Velichkova Maya Vatzkitcheva Plamen Savov	Indoor carbon dioxide concentration of a lecture hall with natural ventilation	72

Marin Ranchev	Technological possibilities for maximum mineral liberation in the comminution circuit of Assarel concentrator	79
Stefan Pulev	Dynamics of a two-mass resonance screening system	86
Todor Angelov Ivanka Valchanova Alexander Tsekov	Development of hydrometallurgical pilot plant process flowsheet for copper and precious metals recovery from metallurgical wastes	90
Teodora Yankova	Cementation of precious metals from acidic thiourea solution	95
Marinela Panayotova Gospodinka Gicheva	Cyanides concentration and spectrophotometric determination, meeting the tighten requirements for surface water monitoring	99
Ivaylo Naydenov	Impact of plutonium recycling on nuclear fuel cycle's material balance	105
Ivan Kanazirski Petia Gentcheva	Treatment of oily wastewater	111
Marinela Panayotova Neli Mintcheva Gospodinka Gicheva Svetlana Bratkova Lubomir Djerahov	Oilfield produced water - chemical composition and assessment of its impact on the environment	114
Neli Mintcheva	Contamination and treatment of oilfield produced water	120
Petia Gencheva	Nanosized particles apply to aramid fibers	126
Metodi Zlatev Petar Grotjohann	Cement werk der zukunft	130
Ivelina Zheleva Plamen Georgiev Stoyan Groudev	Adsorption/desorption of arsenate on/from goethite and hematite	137
Plamen Georgiev Borislav Penchev	Modeling of the atmospheric dispersion of fine particle matters (PM ₁₀) released during the operation of TPP "Maritza East-2", Bulgaria	142
Rosen Ivanov Svetlana Bratkova Anatoliy Angelov	Analysis of the sediment microbial fuel cells operation, planted with different vegetation	147
Polina Mladenova Alexandre Loukanov Anatoliy Angelov	Highly-luminescent carbon nanoparticles as sensors for monitoring of heavy metals	152

Ivan Nikolov Alexandre Loukanov Anatoliy Angelov	Application of carbon quantum dots for dye-sensitized solar cells	156
Plamen Georgiev Irena Spasova Marina Nicolova Stoyan Groudev	In situ bioremediation of a soil heavily contaminated with non-ferrous metals and arsenic	160
Stoyan Groudev Irena Spasova Plamen Georgiev Marina Nicolova	Mechanisms of biological oxidation of uranium in natural ecosystems	163
Irena Spasova Marina Nicolova Plamen Georgiev Stoyan Groudev	Bioleaching of metals from a waste ore in connection with copper recovery, environment protection and electricity generation	167
Ivelina Zheleva Plamen Georgiev Stoyan Groudev	Adsorption/ desorption of arsenate on/ from goethite and hematite	172
Тотев Л. Картозия Б.А. Корчак А.В.	Состояние и перспективы развития подземного городского строительства как составной части проблемы освоения и сохранения недр земли	177

ПРЕПОРЪЧВАНА СИСТЕМА ЗА БЕЗЦЕЛИКОВО РАЗРАБОТВАНЕ НА МЕТАЗАЛЕЖА В УСЛОВИЯТА НА УЧАСТЪК „МЪРЗЯН СЕВЕР“, МИНА „ЕРМА РЕКА“

Г. Стоянчев¹, Е. Михайлов², Кр. Дерменджиев³, К. Куцаров⁴, Г. Дачев⁵

¹ Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София, e-mail g.stoyanchev@mail.bg

² „Горубсо – Златоград“ АД

³ Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София, e-mail krderm@mgu.bg

⁴ Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София, e-mail kbkutsarov@mail.bg

⁵ Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София, e-mail gada87@abv.bg

РЕЗЮМЕ. За условията на метазалежа под хор.515 на участък „Мързян“, на базата на задълбочен анализ на миннотехническите, технологични и геомеханични условия са предложени три основни варианта и подварианти към тях за система и технология за безцеликово отработване на запасите в участъка. По експертно избрани и ранжирани по тежест качествени критерии е направена оценка на вариантите. На база максимална оценка е препоръчан за прилагане вариантът „Камерна система с подпорни колони“. Посочени са предимствата и недостатъците на предпочитания вариант.

Ключови думи: подпорна колона, безцеликово изземване, метазалеж, анкери, фибробетон

RECOMMENDED SYSTEM WITHOUT PILLAR DEVELOPMENT OF METADEPOZIT IN THE CONDITION OF A SECTION "MARZQN NORTH", MINE "ERMA RIVER"

G. Soyanchev¹, E. Mihaylov², Kr. Dermendjiev³, K.Kutsarov⁴, G. Dachev⁵

¹ University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, e-mail g.stoyanchev@mail.bg

² "Corubso-Zlatograd" JSC

³ University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, e-mail krderm@mgu.bg

⁴ University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, e-mail kbkutsarov@mail.bg

⁵ University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, e-mail gada87@abv.bg

ABSTRACT. Conditions metadepozit under hor.515 at the "Marzyan" proposed variants system and technology without pillar working off the stocks in the area. Proposed are three main options and sub them. By deliberately selected and ranked in severity qualitative criteria is evaluated options. Based on the maximum assessment is recommended for application option "Chamber system with support columns." Set out the advantages and disadvantages of the preferred option.

Keywords: metadepozit, system of exploitation, evaluation, qualitative

При проучвателни сондажни и минни работи в участък „Мързян“ на рудник „Ерма река“ през 2013 г. е установено метасоматично орудяване. То е в мрамори, вметени в гнайси, различни по вид и мощност. Разположено е над и под рудничния хоризонт 515 m. Рудата е масивна с високо съдържание на олово и цинк и съпътстващо сребро. Мощността на залежа варира от 1,5-2 до около 12 m, а наклонът от 3-5° до 15-18°. Средното съдържание на олово е 10%, а на цинка – 20%. Средната плътност е 3,8 t/m³.

Непосредствено над мраморния пласт залягат променени, слаби и неустойчиви гнайси с дебелина от 0,3 до 2 m, които формират т.нар. „лъжливо горнище“. Над него залягат плътни, здрави гнайси с висока устойчивост и дебелина над 10 m. Непосредственото долнище е от калцит, на места мангано-калцит. То е слоесто с прожилки от халкопирит и пирит. По-надолу следва мрамор с пирит и

в дълбочина залягат здрави епидотизирани ултрабазити.

С минни изработки метазалежът е разделен на две части. Първата – югоизточна е разположена над хор. 515, втората – северозападна под хор. 515. Двете части имат приблизителни площи от около 5 dka.

Частта под метазалежа, разположена над хоризонт 515 е отработена в периода м.октомври 2014 – м.януари 2015 г. Отработването е със система с открито добивно пространство. В обработената площ са оставени нерегулярно рудни целици. Формата им най-често е неправилна, а размерите варират от 3x5 до 6x10 m. Площта им варира от 15 до 60 m². Обемът на целиците, по данни на мината е между 6-8% (средно 7%) от иззетия обем.

В процеса на обсъждане на опита при разработване на

участъка беше установено, че рудата е масивна с високо съдържание на олово и цинк, и съпътстващо сребро. Тя е устойчива и лесно се отбива с ПВР. Взривните работи се осъществяват на основата на взривни дупки. Доставка до претоварачния пункт е със скрепери, а доставката на участъковия претоварачен пункт е с челен товарач.

Поради относително ниската устойчивост на скалите от непосредственото горнище откритите площи в иззетото пространство се закрепват с анкерен крепеж. Анкерите са тип ТФА с дължина 1,2 m, а мрежата стоманена с отвори 50x50 mm.

Тази схема на разработване на метазалежа в североизточния участък се приема като отработена – конвенционална за практиката на мината.

Основните разсъждения за разработването на северо-западната част на участъка се основаваха на базата на опита на специалистите от предприятието и реалната минно-геоложка и миннотехническа ситуация. При обсъждането се разглеждаха възможностите на мината – транспорта и вентилацията, а също така и развитието на минно-добивните, подготвително-нарезните и проучвателните работи в участъка. Бяха отчетени и следните наложени ограничения, изразяващи се в следното: необходимост от осигуряване на управляемо – безопасно състояние на минния масив; осигуряване на възможност за използване и депониране на скална маса в иззетите пространства; необходимите инвестиции да бъдат в малки размери; извършването на подготвително-нарезните и добивните работи да е с традиционните за рудника технологии и технически средства.

Представянето, анализът и оценката на вариантите решения се осъществи директно върху графичните приложения за участъка, като:

- план, с мрежата от минни изработки и иззети пространства;
- профили – разрези на участъка;
- план на изомощностите на метазалежа;
- план на изолиниите на долнището и горнището на метазалежа и контури на пластовата и жилната част на участъка.

В резултат на експертните обсъждания бяха приети за възможни и рационални следните групи варианти на система за разработване:

1. Система с общо безцеликово добивно-иззето пространство

Идеята за системата се изразява в следното: по периферията на метазалежа, по горнище се прокарват обходни минни изработки с връзка, с основните етажни и подетажни изработки. По долнище се прокарва мрежа от изработки, които на подходящи места се свързват с изработките по горнище, за подходяща вентилация и за транспортни цели. От изработките по горнище започват добивни работи с непрекъснат фронт и по блокове (с или без оставяне на временни целици) в първия слой. Добивни работи са съпроводени със засводяване и закрепване на горнището с анкерен крепеж-специално изпълнение, осигуряващ устойчивостта на откритото

пространство по време на добивните работи в участъка. Специалният крепеж е комбинация от дълги въжени анкери (7-10 m); анкери тип ТФА-2,4 m и анкери тип ТФА-1,2 m. Допълнително се използва мрежа, планки и съединителни подхвати.

След изземване на горния слой под закрепеното устойчиво горнище се изземват всички останали по мощност запаси в участъка.

Изземването на тези запаси, може да става при различни схеми на нарязване, ред и последователност на провеждане на добивните работи. При воденето на минните работи ще се използва ПВР, натоварване и транспорт с челен товарач или/и със скреперна доставка на рудата.

2. Камерно-целикова система с последващо изземване на целиците

Идеята на тази система на първият етап на работа не се различава от системата приложена за изземване на участъка от метазалежа над хор. 415. Чрез подходяща мрежа от подготвителни, нарезни и добивни изработки се извършва добива в участъка, като на разстояние (6-10 m) се оставят рудни целици с различни размери (3x3; 4x4; 4x4 m).

При осъществяване на добивните работи се извършва закрепване на горнището с анкери тип ТФА-1,2 m и мрежа. След приключване на добивните работи, на втория етап през съществуващата мрежа от подходящи изработки започва запълване със скална маса на иззетите пространства и подпирание на съществуващите целици. С минни изработки или с обща изработка и подходи в непосредственото долнище на метазалежа се осъществява достъп до целика. Под него се оформя фуния за източване, след което с адаптирани за целта ПВР целикът се разрушава. Разрушената руда се източва изпод запълнението в иззетото пространство. С обедняване от около 20% запасите в целика се изземват напълно.

Изземването на запасите в метазалежа може да се извърши по утвърдени схеми на нарязване, ред и последователност на добивните работи. При водене на всички минни работи се използват ПВР, натоварване и транспорт с челен товарач или/и със скреперна доставка на рудата.

Запълването ще се извършва със скална маса от прокарване на скални галерии или от вътрешни кариери. Доставка на тази маса до иззетите пространства ще се извършва с челен товарач.

3. Камерна система с подпорни колони

Същността на системата се изразява в следното: на плана на участъка, в зависимост от началното и крайно геомеханично състояние на добивния участък се набелязват местата за изграждане на подпорни колони. Предвижда се тези колони да бъдат бутобетонни, армирани или неармирани, изградени безкофражно, в предварително иззети камери, с подходяща форма (правоъгълник, квадрат, кръг) и размери.

Камерите за колоните се прокарват като комини с проширяване отгоре надолу. При проширяването стените на камерата се закрепват (обезопасяват) с къси анкери и мрежа. Прокарването и проширяването на комина се извършва по утвърдени технологични схеми с ПВР. Като материал за изграждане на колони се използва бетон с преобладаващо количество скална маса от прокарване на минни изработки.

След изграждане на колоните от съществуващата мрежа нарезни изработки в участъка, започва изземването на рудния пласт в участъка. Изземването може да става по различни технологични схеми, прилагани в рудника. При прокарването на изработките по горнище за изграждането на колоните и при добивните работи горнището на камерите се закрепва с анкерен крепеж. Крепежът трябва да има носещи и стабилизиращи функции и да осигурява устойчивост на иззетите пространства. В тях трябва да бъде възможно разместването и складирането на скалната маса, добивана в рудничните участъци. Предвижда се крепежът да включва анкери тип ТФА и Splitset с дължини 1,2 и 2,4 m, мрежа, планки и допълнителни напрегащи елементи.

При воденето на всички минни работи ще се използват съществуващите технически средства, ПВР, натоварване и транспорт с челен товарач и/или със скрепер.

4. Камерна система-дълги камери със запълване

Същността на системата се изразява в следното: метазалежът по наклон се разделя на камерни участъци с ширина от 4 до 8 m. достъпът до тези камери се осъществява от галерии с ортове или от ортове с галерии. Ортовете (галериите) подсичат централно камерата от към долнище и горнище от единия до другия край на камерата. От орта с проширения в ляво и дясно се достига до стените на камерата, след което започват добивните работи в рамките на най-горния слой на камерата със забойна стена 2 – 6 m. При добивните работи се извършва закрепване на горнището с анкери и мрежа. С определено изоставане 6 – 8 m започва изземването на останалата, под горния слой мощност на пласта изцяло или на слоеве. При изземването на рудата от камерата се извършва закрепване на стените ѝ с анкери и мрежа. Крепежът трябва да осигурява устойчиво състояние на иззетото пространство на камерата. След образуване на достатъчно празни-иззети обеми в добивната камера, през обходни изработки за достъп до камерата в горнище започва запълването на празното камерно пространство. Запълването продължава до пълното запълване на камерата. В крайния етап камерата може да се разглежда като лентов изкуствен целик „опакован“ с мрежа и анкери и запълнен със скална маса, добита от прокарване на скални изработки.

Изземването на камерите може да бъде шахматно, през камера, като е възможно вторичните камери да не бъдат запълнени. тези камери може да бъдат отработвани чрез ортове само в долнище с ПВР, основани на сондажни ветрила и челно източване на рудната маса.

Тази схема добре се съчетава с добивните и подготвителните работи при изземване на запасите до

хор.501 на жилната част – рудно тяло 1.

При воденето на всички минни работи ще се използват съществуващите технически средства, ПВР, натоварване и транспорт с челен товарач.

Посочените по-горе варианти се разглеждат като основни. На тяхна основа са разглеждани и оценявани множество подварианти в зависимост от различия в геометрични параметри, технико-технологично изпълнение и от организационен характер. Тези подварианти не са описани, но е взета под внимание възможността за тяхната реализация в основния вариант.

При конструирането, анализът и оценката на вариантите, в зависимост от конкретните условия, спецификата на вариантите решения и обхватът на тези решения се разработват и приемат експертно различни качествени и количествени критерии. За случая, при проектирането и оценката на вариантите за система и добивна технология за разработване на метазалежа бяха обсъдени, предложени и приети посочените, по-долу критериални показатели:

1. Загуби на полезно изкопаемо (руда);
2. Обедняване на рудата при добива;
3. Трудност (сложност) при реализация на проектното решение;
4. Използваемост на скална маса от подготвителните работи за запълване на иззети пространства;
5. Възможност за добив на достатъчно количество скална маса за запълване на иззетите пространства;
6. Сигурност и безопасност при работа;
7. Необходимост от допълнителна техника за ефективна реализация на проектното решение;
8. Необходимост от прилагане на нови крепежи и паспорти на крепене;
9. Степен на безопасност на иззетото пространство;

Посочените по-горе критериални показатели са главно качествени, но част от тях, освен качествен имат и количествен измерител. Такива са показателите: 1, 2, 4, 7 и 8.

За използване на показателите за оценка на вариантите решения, по-долу са представени някои пояснения за тях и оценъчните степени.

1) Загуби на полезно изкопаемо. Всички геометрични и технологични решения са свързани с определени загуби на руда. Качествено загубите, свързани с вариантите решения могат да бъдат описани със степените: малки, средни и големи.

2) Обедняване на рудата при добива. Обедняването на рудата при добива е свързано със смесването на рудата със скална маса. Това смесване може да бъде свързано с обрушване, източване и други дейности. Качествено обедняването, свързано с вариантни решения може да бъде описано със степените: малко, средно, голямо.

3) Трудност (сложност) при реализация на проектното решение. При налагане на геометрични и технологични решения в минната практика, при

продължително ползване те се превръщат в конвенционални – рутинни. В случаите, като се предлагат проектни решения, различни от конвенционалните персоналът свикнал с изпълняването на тези решения счита, че те са трудни (сложни) за изпълнение. Тази трудност, качествено може да бъде представена със степените: висока трудност; средна трудност и ниска (малка) трудност. Опростено степените на трудност (сложност) свързани с този критерий могат да се представят с оценките: висока; средна и ниска.

4) Използваемост на скална маса за запълване на иззети пространства. Чрез този критерий може да се изразява положителния ефект от използването на добиваната при прокарване на скални изработки минна маса. При използване на скалната маса за запълване се намаляват редица разходи за транспорт и обслужване и се реализира определен екологичен ефект. Оценката на системите и технологиите, на базата на този критерий може да се осъществи със степените: висока използваемост; средна и ниска използваемост.

5) Възможност за добив на достатъчно количество скална маса за запълване на иззети пространства. В конкретните ситуации използването на скална маса за запълване зависи от много фактори. Запълването може да става със скална маса от прокарване на подготвителни изработки или с вкарване на скална маса от повърхността. При невъзможност за добив на достатъчно количество скална маса чрез подземни минни работи, така е необходимо да се вкарва от повърхността. Затова при предлагане на решения за запълване със скална маса, добивана от минни изработки е необходимо да се има предвид възможността за получаване на необходимото и достатъчно количество за тази цел. При невъзможност е необходимо такава маса да се вкарва от повърхността. В такива ситуации се правят допълнителни разходи по преработка и доставка на запълващ материал.

Качествено оценката на възможността за добив на достатъчното количество скална маса за запълване се оценява с: голяма, средна и малка.

6) Сигурност и безопасност при работа. Всяко технико-технологично решение трябва да осигурява висока сигурност и безопасност при работа. Това изискване е задължително и е свързано с ПБТ, но неговата реализация зависи от редица фактори от човешки, природен, миннотехнически и технологичен характер. Затова всички минни решения и особено тези за системата и добивната технология, проектите за ПВР и крепене и управление на горнището осигуряват в различните условия различна степен на сигурност и степен на безопасност при работа. Най-общо – качествено тези степени са: висока, добра, средна (задоволителна).

7) Необходимост от допълнителна техника за ефективна реализация на решението. За реализиране на всяко добивна технологична схема са необходими определени технически средства. За наложената практика те се установени и всяка промяна на тази практика или при промяна на някои елементи от нея може да се появи

необходимост от използване на допълнителна или нова техника, с която да се повиши ефективността при реализация на новото решение. В качествено отношение необходимостта от допълнителна техника може да се определя с: няма необходимост, има малка необходимост; има голяма необходимост.

8) Необходимост от нови крепежи и схеми за управление на горнището. При утвърдените схеми за управление на горнището се използват типови крепежи и паспорти на крепене. При промяна на някои от елементите на системата и технологията на работа, дори и при запазване на приетия начин на управление на горнището е необходимо и трябва да се осъществи промяна при крепенето и паспорта на крепене. Качествената оценка на такава необходимост се определя чрез: няма, малка, голяма.

9) Степен на безопасност на иззетото пространство. При разработването на полезни изкопаеми се формират т.нар. иззети пространства. Те имат различно състояние (обрушено, запълнено, празно с целици, частично обрушено и комбинации) и влияят различно върху геомеханичното състояние на рудничната технологична схема, включително и върху произлизането на различни опасни явления, като недопустими деформации и премествания, внезапни масови обрушавания, въздушни удари и скално-динамични явления. От гледна точка на произлизането, на посочените по-горе явления, степента на безопасност на иззетото пространство е в зависимост от начина на управление на скалния натиск и състоянието на иззетото пространство. За това степента на безопасност, качествено може да бъде оценена с: голяма, средна и задоволителна (ниска).

Процедурата за оценка и избор на предпочитан вариант на решение, на базата на качествени критерии включва: ранжиране по тежест на качествените критерии; даване на оценки за степен на удовлетворяване на критерия.

Критериалните оценки представляват произведение от оценката за тежест на критерия и стойността за степента на удовлетворяване на критерия от заложените решения във варианта.

За прилагане на процедурата от оценяващите експерти е създадена електронна таблица „Izbor_KK“, с която могат да се използват резултатите от оценките на оценяващите експерти, на базата на които да се избере предпочитания вариант.

Оценката на разглежданите четири варианта за система и добивна технология, по предложените и ранжирани по тежест критериални показатели е направена по посочената по-горе система, а резултатите са представени в табл. 1.

Предпочитаният вариант има максимална обща оценка. От таблицата се вижда, че предпочитаният е вариант III – Камерна система с подпорни колони. Този избор беше направен и потвърден на разширения технически съвет в състав от специалисти на мината.

Таблица 1.

Избор на предпочитан вариант по качествени критерии за оценка

№	Критерий за оценка	Тежест на критерия (1-10)	Степен на удовлетворяване на критерия		Варианти									
			текст	стойност	избрана стойност/оценки									
					I	II	III	IV	V	VI				
1	Загуби на полезно изкопаемо (руда)	7	малки	3	3	21	2	14	3	21	2	14	0	0
			средни	2										
			големи	1										
2	Обедняване на рудата при добива	6	малко	3	2	12	2	12	3	18	2	12	0	0
			средно	2										
			голямо	1										
3	Трудност (сложност) при реализация на проектното решение	4	малка	3	1	4	2	8	2	8	1	4	0	0
			средна	2										
			голяма	1										
4	Използваемост на скална маса от подготвителните работи за запълване на иззети пространства	5	малка	1	1	5	2	10	3	15	3	15	0	0
			средна	2										
			голяма	3										
5	Възможност за добив на достатъчно количество скална маса за запълване на иззетите пространства	7	малка	1	2	14	2	14	2	14	2	14	0	0
			средна	2										
			голяма	3										
6	Сигурност и безопасност при работа	10	висока	3	2	20	1	10	3	30	2	20	0	0
			добра	2										
			средна	1										
7	Необходимост от допълнителна техника за ефективна реализация на проектното решение	6	голяма	1	1	6	2	12	2	12	2	12	0	0
			средна	2										
			малка	3										
8	Необходимост от прилагане на нови крепежи и паспорти на крепене	8	голяма	1	1	8	3	24	1	8	2	16	0	0
			средна	2										
			малка	3										
9	Степен на безопасност на иззетото пространство	9	голяма	3	1	9	2	18	3	27	3	27	0	0
			средна	2										
			малка	1										
Обща оценка						99		122		153		134	0	0

Заклучение

За условията на участъка, препоръчаната система на разработване „Камерна система с подпорни колони“, удовлетворява най-добре изискванията на използваните критерии. Затова тя беше приета за изпълнение и разработана като проектно решение.

Стефанов, Др. Подземен рудодобив – II (избрани глави от подземния рудодобив), С., 2003, 185 стр.

Проект за безцеликово разработване на запаси в метазалежи Обект:Участък „Мързян – север“, бл.10, пласт - изток, под хор. 515. Отчет по дог 2062, Архив на „Горубсо – Златоград“ АД.

Литературни източници

Дерменджиев, Кр. Използване на електронни таблици при разработване и вземане на минни решения. // Год. МГУ, 55, 2012, №2, с.18-22.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. „Подземно разработване на полезни изкопаеми“.

ДИСТАНЦИОННЫЙ КОНТРОЛЬ СОСТОЯНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ МАССИВОВ НА ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

А.М. Гальперин, А.М. Петряков, Е.А. Семенова

Россия, г. Москва, НИТУ «МИСиС»

РЕЗЮМЕ. Опыт эксплуатации отвальных сооружений горных предприятий показывает, что масштабные и, в отдельных случаях, катастрофические аварии этих сооружений происходят, как правило, при отсутствии надежного контроля состояния техногенных массивов. Поэтому разработка эффективных средств и методов контроля является актуальной и позволяет своевременно уточнять конструкцию откосных сооружений и разрабатывать эффективные мероприятия по охране водно-земельных ресурсов. Применение дистанционных методов, позволяющих оперативно определять коэффициент запаса устойчивости откосов и несущую способность слабых отвальных оснований, направлено на обеспечение промышленной экологической безопасности отвально-хвостовых хозяйств и способствует улучшению их экономических показателей. Рассмотрены результаты внедрения системы «Орфей-1» с беспроводной передачей данных на объектах Стойленского ГОКа (Курская Магнитная Аномалия, Центральная Россия).

Ключевые слова: удаленный контроль, поровое давление, откосные сооружения, оползневые деформации.

REMOTE CONTROL OF THE MAN-MADE MASSIVES STATE AT THE MINING ENTERPRISES

A.M. Galperin, A.M. Petryakov, E.A. Semenova

Russia, Moscow, NUST "MISIS"

ABSTRACT. The experience of exploitation of the dumping structures at the mining enterprises shows that large-scale and, in some cases, catastrophic accidents of the following structures happen as a rule with the lack of safe control of the man-made massives' state. So, development of the efficient means and methods of control is considered very actual and allows specifying the construction of the slope structures in time and develops the efficient measures to protect water-land resources. Using of the remote control methods allowing identifying the coefficient of the safety of the slopes stability and bearing capacity of the loose dumping foundations is directed towards the providing the industrial ecological safety of the dumping tails and provides the improvement of their economic characteristics. There were considered the results of the introduction of the system "Orfey-1" with the wireless transmitting of data at the objects of the Stolensky GOK (Kursk Magnet Anomaly, Central Russia).

Keywords: Remote Control, porous pressure, slope structures, landslides deformation.

Опыт эксплуатации гидроотвалов и хвостохранилищ, а также других гидротехнических и отвальных сооружений свидетельствует о возникновении крупных аварий и значительных объемах оползневых масс при отсутствии надежной информации о состоянии техногенных массивов (гидроотвал № 1 комбинат «КМАРуда», 1964 г. (1,8 млн.м³); гидроотвал «Балка Чуфичева», Лебединский ГОК, 1981 г. (1 млн.м³); гидроотвал «Бековский», Кузбасс, 1988 г. (1 млн.м³); хвостохранилище Качканарского ГОКа, 1999 г. (Свердловская обл., 5 млн.м³); хвостохранилище Карамкенского ГОКа (2 млн.м³, Магаданская обл., 2009 г.); отвал разреза «Заречный» (Кузбасс, 27 млн.м³, 2015 г.); отвал Михайловского ГОКа (КМА, 10 млн.м³, 2015 г.).

Контроль состояния техногенных массивов осуществляется с помощью датчиков порового давления и комбинированных зондов МГГУ (Патенты Российской Федерации № 1624093, 1993 г. и № 2025559, 1994 г.).

В мировой практике возведения и эксплуатации гидротехнических и отвальных сооружений широко применяются замеры порового давления для контроля состояния техногенных массивов. Используемые в России датчики

порового давления конструкции Гидропроекта позволяют измерять как гидростатическое, так и общее (полное) давление воды в порах (в отличие от стандартных пьезометров). В настоящее время используются системы дистанционного контроля, передачи и обработки информации о величине порового давления с конечным результатом в виде коэффициента запаса устойчивости откосов, степени уплотнения намывных массивов тонкодисперсных грунтов и их несущей способности.

Ограждающие дамбы хвостохранилища ОАО «Стойленский ГОК» являются объектом исследования кафедры геологии Горного института НИТУ «МИСиС» (ранее МГГУ) уже более десяти лет. В этот период был проведен комплекс работ по определению инженерно-геологических свойств пород основания головной плотины и дамбы защиты отвалов, в том числе слабого глинистого слоя; развернута система удаленного гидрогеомеханического контроля; ведутся непрерывные наблюдения за состоянием откосных сооружений, выполняются оперативные расчеты коэффициента запаса устойчивости по заданным створам[1-3].

С развитием телекоммуникационных технологий стало возможным создание систем контроля и управления удаленным объектом с помощью спутниковой или сотовой связи, последняя из них отличается относительно низкой стоимостью и простотой внедрения и использования. В 2008 г. сотрудниками кафедры геологии МГГУ была развернута система дистанционного контроля за состоянием намывных плотин, разработанная во ВНИМИ (г. Санкт-Петербург) на объектах ОАО «Стойленский ГОК». Замеры порового давления производились до 2010г. также на хвостохранилище ОАО «Лебединский ГОК», на котором в последние годы реализуется проект наращивания головной дамбы до высоты более ста метров [1].

В течение 2012-2013 годов был выполнен ряд работ, который включал анализ отечественного и зарубежного опыта использования беспроводных систем контроля на горных предприятиях и в строительстве, а также проектирование и разработку устройства, обеспечивающего устойчивый сбор и передачу данных о состоянии породного массива. Кроме того, при беспроводной передаче данных существенно был расширен диапазон

объектов возможного внедрения системы контроля, так как на отвалах, дамбах, оползневых склонах, сложенных крупнообломочным и глыбовым материалом, прокладка кабеля практически невозможна. Также существенно упростилась задача пересечения дорог, водоотводных канав и других природных и техногенных преград. В результате проведенных работ были спроектированы схемы сбора и передачи данных, представленные на рисунке 1

В первом полугодии 2013 года была произведена разработка нового устройства дистанционного сбора, первичной обработки и передачи гидрогеологической информации с участием института ВСЕГИНГЕО и сотрудников кафедры геологии. При ее создании были максимально учтены недоработки предыдущей эксплуатируемой системы, применен новый порядок передачи данных. Разработанное устройство включает в себя корпус цилиндрической формы, в котором находятся батарейка, микросхема, антенна, пластиковая крышка с уплотнительной резиновой прокладкой внутри (рисунок 2).

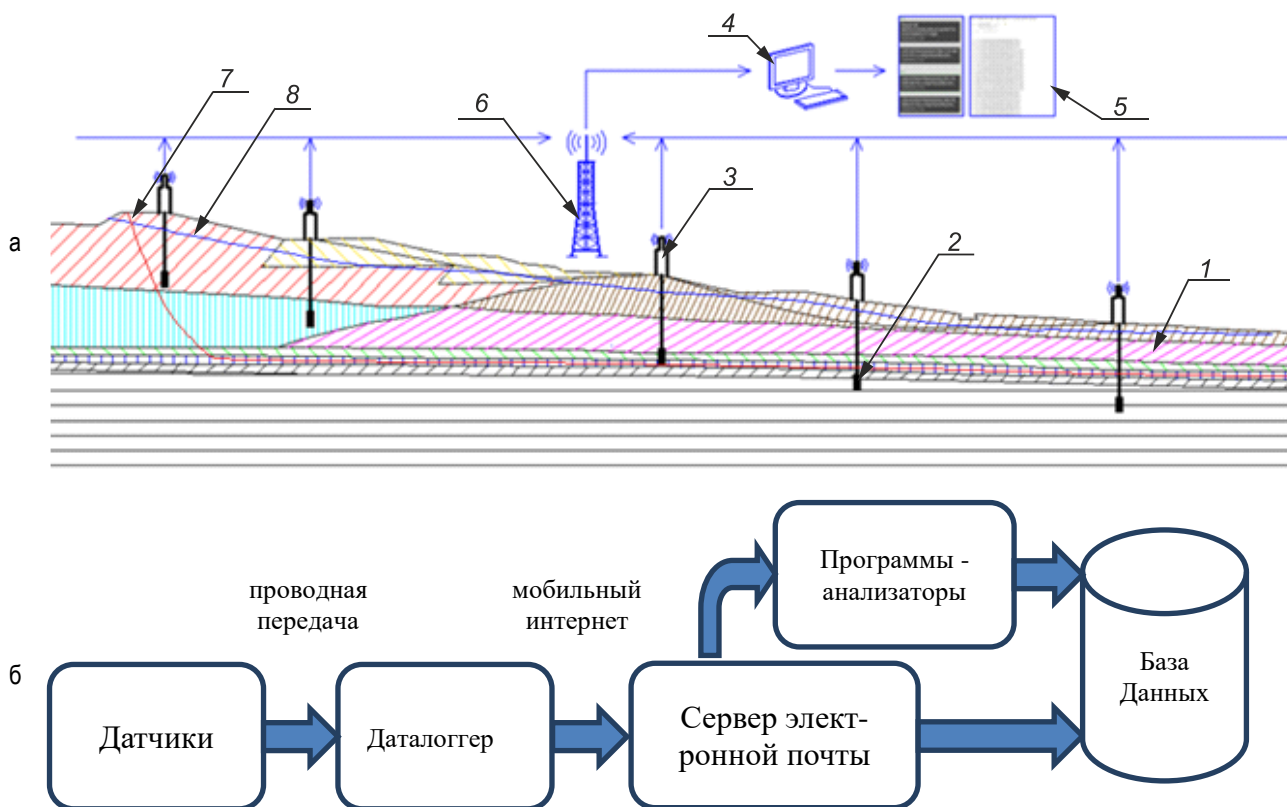


Рис. 1. Удаленный контроль устойчивости дамбы: а) схема сбора гидрогеологической информации на откосном сооружении: 1- тело дамбы, 2- датчик ПДС, 3- даталоггер, 4- станция приема данных, 5- программа-анализатор данных, 6 - станция оператора мобильной связи, 7 - кривая скольжения, 8 – кривая депрессии; б) схема передачи и обработки данных

Устройство отвечает основным требованиям, предъявляемым к системам автоматизированного контроля:

- располагается в устье скважины на небольшой глубине;
- работает в необслуживаемом режиме длительное время (более полугодя);

- функционирует в полевых условиях в любых погодных условиях (отрицательные температуры, электроника надежно защищена от влаги);
- предусмотрены меры защиты от внешнего механического воздействия;
- обслуживает до 3-х датчиков в скважине;

- информация передается с заданной периодичностью, а также в случае превышения измеренных значений предварительно заданных величин (подается аварийный сигнал – ALARM REGIME);

- предусмотрена возможность получения информации по команде извне (в этом режиме модем GSM должен быть постоянно включен, что требует мощного источника питания).

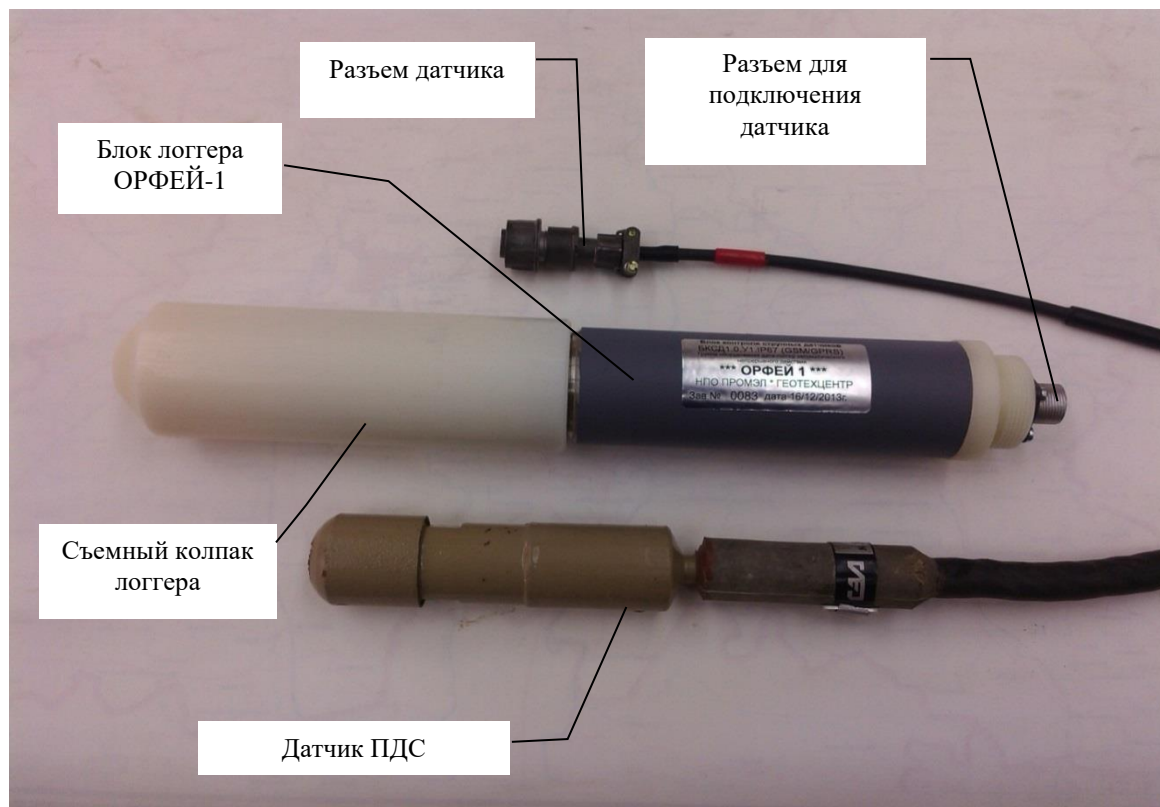


Рис. 2. Скважинный комплект системы удаленного контроля Орфей-1

Полевой комплект устанавливается в каждую скважину, таким образом, достигается независимая передача данных по беспроводному каналу. Принцип функционирования устройства заключается в запрограммированном считывании информации со струнного датчика, и ее передачи по мобильному интернет-каналу при достаточном уровне сигнала мобильной связи на электронную почту или в виде sms-сообщения на заданный номер.

В сентябре 2013 года была в тестовом режиме установлена разработанная система на головной дамбе хвостохранилища Стойленского ГОКа. На протяжении ноября и декабря производились эксплуатационные тесты на предмет устойчивости системы к колебаниям уровня мобильного сигнала и ее работа в различных режимах частоты измерений и передачи информации. Опыт использования данной системы на протяжении 2014 г. показал и первой половины 2015 г. показал, что она работает устойчиво. Таким образом создана возможность в интерактивной форме рассчитывать коэффициент запаса устойчивости откосного сооружения и судить об его состоянии.

Как показывает анализ многолетних наблюдений за состоянием головной дамбы хвостохранилища ОАО «Стойленский ГОК», наименьший коэффициент запаса устойчивости наблюдается по створу «З» и колеблется в незначительных пределах около величины 1,4 (по остальным профилям он составляет 1,6-1,7) в зависимости от режимов намыва и времени года.

В 2015 году оборудована подобная система на дамбе защиты отвалов.

С целью повышения наглядности результатов работы программного комплекса по вычислению коэффициента запаса устойчивости и упрощению его использования в 2012-2013 гг. была осуществлена разработка информационной системы Geodamp (свидетельство о государственной регистрации программы № 2012619443 от 18.12.2012 г). Программа предназначена для расчетов коэффициента запаса устойчивости откосных сооружений в сухом и обводненном состояниях методами алгебраического суммирования и многоугольника сил. Может применяться для автоматизации работы инженеров, при проведении научных исследований, в качестве учебного приложения.

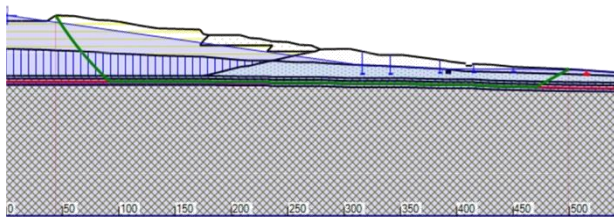
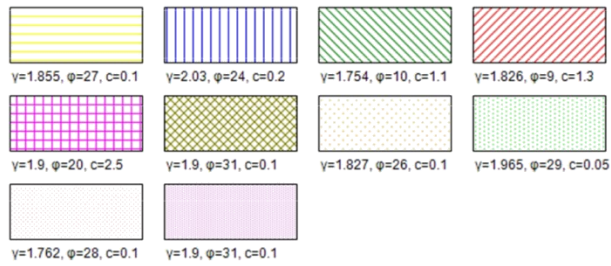
Программа обеспечивает выполнение следующих функций:

- построение и визуализация двумерных моделей откосных сооружений,
- построение депрессионных кривых по координатам и показаниям датчиков порового давления,
- импорт моделей откосных сооружений из формата .dxf,
- расчеты коэффициента запаса устойчивости.

Использование программы Geodamp позволяет в интерактивном режиме оценивать значение коэффициента запаса устойчивости на основании имеющейся инженерно-

геологической информации и показаний датчиков ПДС, установленных в теле и основании откосного сооружения (рисунок 3).

Название откоса: Дамба SGOK P3



Устойчивость по методу алгебраического суммирования:
 $\eta = 1.41045$
 Устойчивость по методу многоугольника сил:
 $\eta = 1.43443$

Левый край: 44
 Правый край: 499,5
 Высота откоса: 47,5

Рис. 3. Расчет коэффициента запаса устойчивости по автоматизированному профилю ЗП головной дамбы по состоянию на 21 июня 2016 года.

Перспективным методом развития гидрогеомеханического контроля на отвальных объектах является внедрение автоматизированной системы комплексного зондирования с использованием зондов МГГУ (рисунок 4), для оценки состояния отвальных насыпей и слабых естественных и намывных оснований [4]. Система должна обеспечивать определение сопротивления пород сдвигу и пенетрации, и порового давления в водонасыщенных тонкодисперсных отложениях. Схемы получения и обработки информации представлены на рисунке 5.

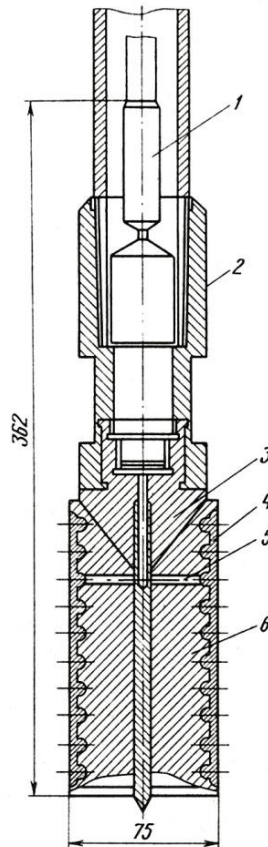


Рис. 4. Конструкция устройства для комплексного зондирования намывных грунтов:

1 – датчик порового давления; 2 – переходник; 3 – конус; 4 – пористый камень; 5 – гидравлический канал; 6 – лопатка

С помощью дистанционного контроля, передачи и обработки информации на основании вышеперечисленных данных определяются степень уплотнения тела насыпи и основания, и через неё производится расчёт устойчивости откосов и несущей способности оснований.

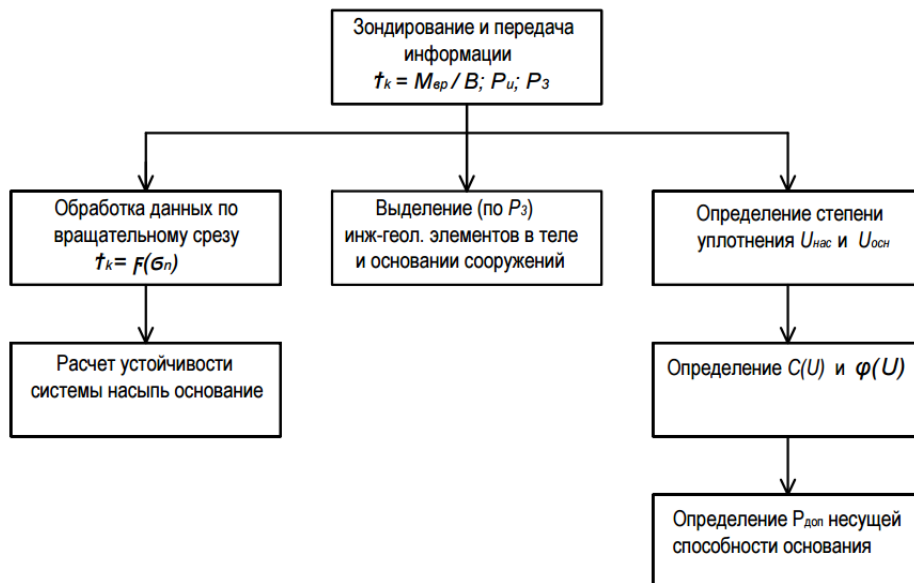


Рис. 5. Блок-схема комплексного зондирования и обработки информации

Систему Орфей-1 возможно использовать и при комплексном зондировании. Для этого необходимо воспользоваться переходником, который с одной стороны крепится к штанге вместе с датчиком, а с другой стороны закручивается в зонд разработанный совместно МГГУ-ДИГЭС.

Разработанная совместно сотрудниками ВСЕГИНГЕО и кафедры Геологии НИТУ МИСиС система «Орфей-1» с беспроводной передачей данных в 2013-2015 г.г. была успешно внедрена на 2-х контрольных створах ограждающих дамб хвостохранилища Стойленского ГОКа (КМА). Тестовые испытания и эксплуатации показали, что система сбора данных работает устойчиво и позволяет в интерактивной форме рассчитывать коэффициент запаса устойчивости откосного сооружения. Разработанный комплекс программных средств, периодические инженерно-геологические изыскания, проводимые для уточнения свойств пород основания откосных сооружений и удаленный сбор гидрогеологической информации позволяет с высокой точностью оценивать текущее состояние ограждающих дамб и тем самым обеспечить

экологическую и промышленную безопасность ведения работ по складированию отходов горного производства.

Литература

1. Гальперин А.М., Панфилов А.Ю., Пуневский С.А., Пелагеин И.В. Гидрогеомеханический мониторинг намывных сооружений горных предприятий // Гидротехническое строительство. 2011. № 1. С. 19-24.
2. Гальперин А.М. Геомеханика открытых горных работ. Изд. МГГУ, 2003. 473 с.
3. Гальперин А.М., Кутепов Ю.И., Кириченко Ю.В. и др. Освоение техногенных массивов на горных предприятиях. Изд. «Горная книга», М.:2012. 336 с.
4. Петряков А.М. Оперативный контроль устойчивости обводненных откосных сооружений и несущей способности оснований отвальных массивов в горнотехнической практике // Маркшейдерия и недропользование, 2013. - №6 – С.42-44.

Статията е препоръчана за публикуване от Редакционен съвет.

ОРГАНИЗАЦИЯТА НА ДЕПА ЗА СТРОИТЕЛНИ ОТПАДЪЦИ

Елена Демирева

Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София

РЕЗЮМЕ. Проучването на организацията на площадките за третиране на строителни отпадъци включва определянето на дейностите, операциите и съоръженията за тяхното третиране и технологичните връзки между тях, определяне на общия капацитет на площадката в зависимост от терена и прогнозното количество на отпадъците. В статията са представени някои основни условия, на които трябва да отговарят терените за избор на площадки, основни машини и съоръжения, минимална работна ръка, на базата на което са разработени основни технологични връзки и схеми за разполагане на функционалните зони. За избора на една или друга технологична схема важна роля играе възможността за осигуряване на транспортна връзка със съществуващата пътна мрежа, размерите и конфигурацията на имота, възможностите за разширение и др.

ORGANIZATION OF FACILITIES FOR CONSTRUCTION WASTE

Elena Demireva

University of Mining and Geology, 1700 Sofia

ABSTRACT. The study of the organization of treatment sites of construction waste includes the definition of the activities, operations and facilities for their treatment and technological connections between them, determining the total capacity of the site depending on the terrain and the projected amount of waste. The article presents some basic conditions, for the selection sites, general machinery and equipment, minimal labor, based on was explore technological connections and plans installation of functional areas. The choice of one or another technological scheme plays an important role in the ability to provide a transport link with the existing road network size and configuration of the property, potential for expansion and more.

Увод

Проучването на организацията на площадките за третиране на строителни отпадъци включва определянето на дейностите, операциите и съоръженията за тяхното третиране и технологичните връзки между тях, определяне на общия капацитет на площадката в зависимост от терена и прогнозното количество на отпадъците.

За избора на една или друга технологична схема важна роля играе възможността за осигуряване на транспортна връзка със съществуващата пътна мрежа.

Условия, на които трябва да отговарят терените, избрани за площадки за третиране на строителни отпадъци са посочени в действащите в страната норми и правилници.

Някои по-важни указани забрани са:

- да са извън границите на урбанизираната територия, извън жилищните зони, вилни зони, курорти, курортни и излетни комплекси,
- да не са в близост до предприятия и складови бази на хранителната промишленост,
- извън водни пътища и водните обекти;
- извън горските територии;

- извън водоизточниците и съоръженията за питейно-битово водоснабдяване.

В правилника за разполагане на площадките за третиране на строителни отпадъци, има упоменати редица забрани за близост на площадките, свързани евентуално шумово замърсяване, за чистота на природната среда и урбанизираната територия.

Препоръки за избор на терени

Местоположението на площадките за третиране на отпадъци е препоръчително да се избира:

- на оптимални разстояния до основни източници на отпадъци;
- да се използват непродуктивни земеделски земи –IX и X категория, незалесени, изоставени съоръжения на мини и кариери и негативни релефни земни форми;
- възможности за бъдещо разширение на площадката за третиране на отпадъци;
- осигуряване на възможности за водоснабдяване и електроснабдяване на площадката за третиране на отпадъци и свързването ѝ със съществуващата пътна мрежа;
- релефа на местността и посоката и скоростта на ветровете с оглед осигуряване на най-благоприятни условия за разсейване на емисиите на вредни или интензивно миришещи вещества;

- необходимите мерки за ограничаване на замърсяването на въздуха в района, осигуряващи спазването на пределно допустимите концентрации на вредни вещества в приземния слой на атмосферния въздух.

Площадките, върху които се предвиждат дейности за третиране на отпадъци, по възможност са избрани в подветрената страна спрямо жилищните зони.

Основни машини, съоръжения и оборудване за изграждане на депо

В зависимост от избраната технология за сепариране и обработка на строителните отпадъци се определя изборът на основните машини и оборудване за преработката им.

Изграждането на депото и площадката за сепариране и преработка на строителни отпадъци предполагат обезпеченост със следното основно технологично оборудване и строителни съоръжения:

1. Булдозер – за прибутване на земни маси и оформяне на купчините депониран отпадък. Машината се използва и при изграждането на инфраструктурата на производствената площадка;
2. Челен товарач – за захранване на трошачната инсталация с материал;
3. Кантар – за претегляне на входящите строителни отпадъци и претегляне на изходящи рециклирани материали за повторна употреба ;
4. Офис контейнер (фургон) за обслужване на кантара;
5. Мобилна или стационарна трошачна инсталация и интегрирана пресевна уредба;
6. Контейнери за депониране на опасни отпадъци, в това число:
 - затворени контейнери (за бои и химикали, за бутилки за състен газ, за отпадъци от климатични инсталации) ;
 - малки контейнери – предназначени за депониране на пенопIANA, маджун и луминисцентни лампи.
7. Сортировъчна лента с приемен бункер към сортировъчната лента;



Снимка 1

Основните технологични елементи на машината са: ударно-роторна трошачка, вибрационен питател, пресевна уредба, магнитен сепаратор за отвеждане на металните късове, защитна система за отвеждане на натрошения материал.

- Ситова пресевна уредба/Сн.2/

За получаване на фракции с гарантиран размер, инсталацията може да бъде доокомплектована с мобилна или стационарна пресевна уредба.

8. Раздробяваща техника за извънгабаритните късове;
9. Контейнери за сортирани отпадъци: контейнер открит за стъкло, контейнер открит за хартия, контейнер за пластмаса, контейнер за бяла керамика, контейнер за дърво, контейнер за други отпадъци;
10. Преса за пластмаса;
11. Подвижен леген – за смесени строителни отпадъци от жилищни ремонти;
12. Ръчни колички;
13. Офис контейнер за работниците (битовка) ;
14. Метални навеси – за сортировъчна лента и за трошачна инсталация;
15. Модулна пресевна уредба;
16. Дробилка за дървесина;
17. Багер, окомплектован с хидравличен чук, графейр и кофа;
18. Мотокар;
19. Водоноска;
20. Пелетни колички.

От горепосочените машини и съоръжения, основни са машините свързани с преработката на основния по обем и рециклируемост строителен материал – трошачна и пресевна инсталация. *За организацията на площадката избора на машините определя размера на основната подравнена и асфалтирана част на депото за строителни отпадъци.*

- трошачна инсталация/Сн.1/

Трошачната инсталация е за раздробяване на среднотвърд варовик, тухли, бетон и асфалт. Базирайки се на параметрите на депото и предвидената площадка, върху която ще бъдат ситуирани машините и съоръженията, както и необходимите технически параметри – производителност, габарити и тегло, изборът на трошачка, работеща в комплект с подвижна ситова пресевна уредба с въртене минимум в две посоки, е изцяло автоматизирана система за управление.



Снимка 2.

Пресевната уредба е с двуопорна конструкция, регулируем ъгъл на наклона, система за директно захранване с материал и изцяло автоматизирана система за управление. Мобилните системи са снабдени с механизъм за прибиране на конвейера при транспортирането му. Основните агрегати на машината са: ситова уредба, бункер и конвейери и двигател.

Определянето на необходимия персонал е условие за изчисляване на основни елементи на работните места.

Минималният персонал, съгласно упоменатото по-горе оборудване включва:

1. Приемателен контрол на везната -1
2. Булдозерист -1
3. Машинист на челен товарач -1
4. Обслужващ персонал на мобилна трошачка - 2
5. работници на сортировъчна лента -4
6. обслужващ персонал на пресата за пластмаса -1
7. багерист -1
8. мотокарист -1
9. шофьор на автоцистерна -1. Общо 13 човека.

Функционални зони на депо за строителни отпадъци

В рамките на площадката за рециклиране и депониране на строителни отпадъци е необходимо да бъдат обособени следните функционални зони:

Приемна зона – вход/изход, контрол и пропускателен пункт с кантар, достъп на външни лица

Товаро-разтоварна зона – основна площадка за маневриране на входящи и изходящи товарни машини

Зона ръчно сортиране – площадка, позволяваща ръчно сортиране на приет несортиран отпадък, отделяне на отделни необемни рециклируеми видове и опасни отпадъци; площадката включва и навес за работа при неблагоприятни метеорологични условия; на площадката се предвижда и съхранение на дребногабаритните сортирани материали, както и на опасните отпадъци за извозване.

Зона механизирано раздробяване – площадка, позволяваща разполагането на трошачно-пресевна машина или друга машина за раздробяване на сортирани насипни

едрогабаритни строителни отпадъци; приемането и съхранението им до товарене за повторно използване става посредством товарачна техника, насипно на купчини.

Обслужваща зона – санитарно-битови помещения, офис, паркинг за автомобили.

Депо за съхранение на нерезциклируеми обеми.

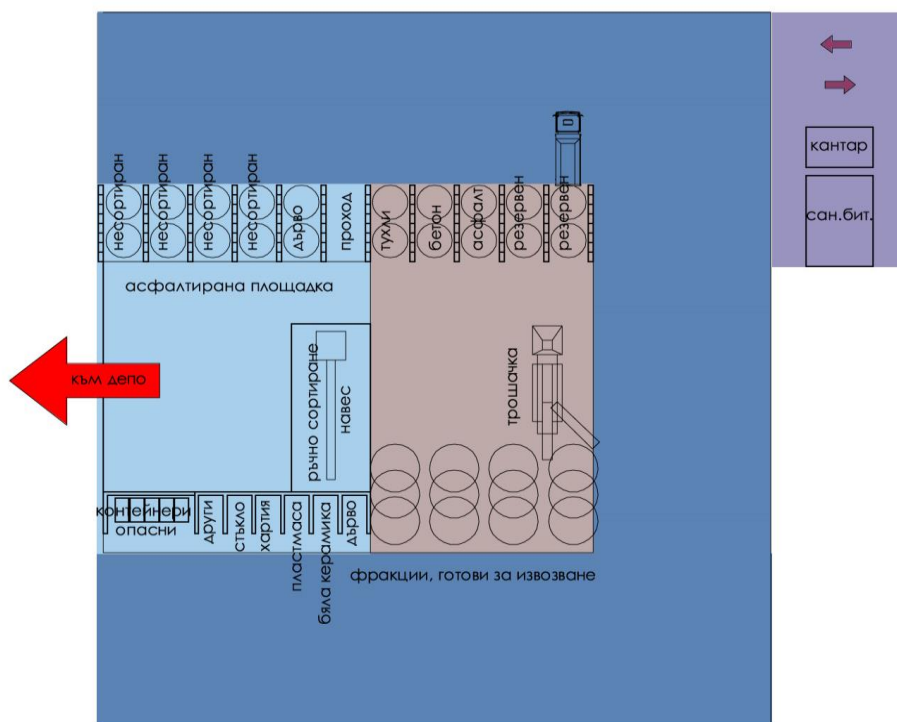
Технологични връзки и схеми за разполагане на функционалните зони

Функционално, тези зони могат да бъдат подредени по различни начини в зависимост от характеристиките на терена; основните начини на разполагане могат да бъдат обобщени в три основни групи:

1.Отворено блокова схема. Фиг.1

Този начин на разполагане на отделните функционални зони предвижда блокиране/концентриране/ на основните дейности на депото едно към друго за постигане на максимално къси пътища на вътрешно-площадковите връзки, където се осъществяват основните дейности по сортиране и подготовка на отпадъка за повторна употреба. Товаро-разтоварните потоци обикалят площадката от две или три страни, като пътищата и маневрените им площи могат да бъдат частично съчетани със съществуващи пътни артерии.

Схемата е подходяща за по-гъсто застроени или уплътнени части от територията, както и за урбанизирани части от землищата, където мястото за същинската площадка е малко, но съществуват вече изградени подходи (пътища) от повече от една страна. Схемата е подходяща и при много големи площадки с голям капацитет, където е необходимо едновременно товарене и разтоварване с повече техника едновременно.



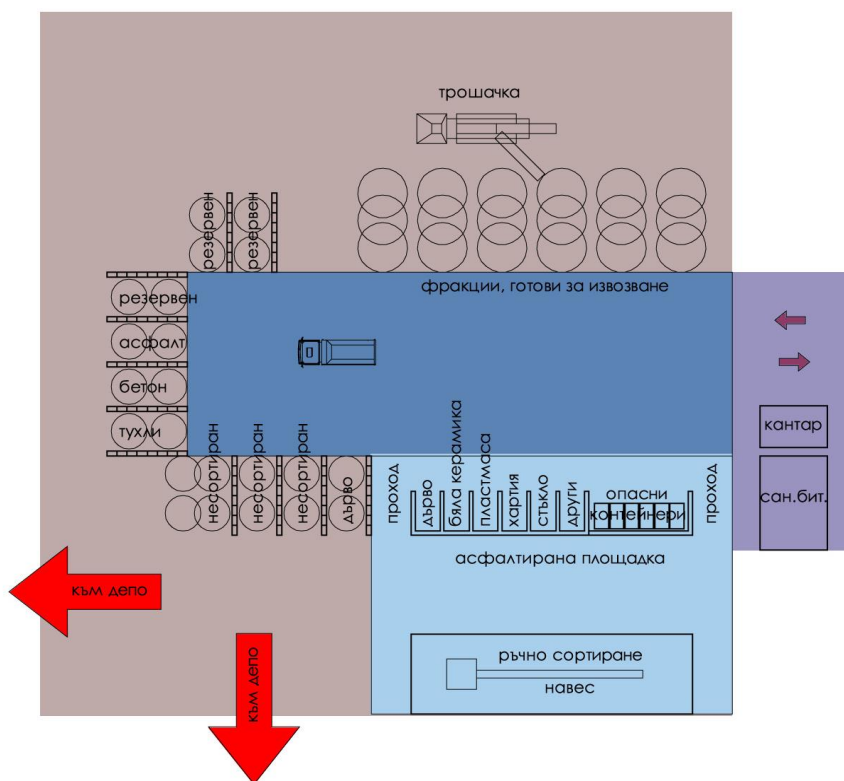
Фиг.1. Отворено блокова схема – общ вид

2. Затворено блокова схема. Фиг.2

Схемата предвижда разполагане на основните дейности на инсталацията около ограничена площадка за товаро-разтоварна дейност. При този начин на организация необходимите площи за маневриране на товарната техника са минимални, което позволява максимално оползотворяване на останалата част от площадката. Отделните части от площадката – ръчно и механизано

сортиране, са отделени категорично, като това позволява развитие и разширение на зоната за механизано раздробяване при необходимост, както и разширяване на обемите, готови за извозване за повторна употреба.

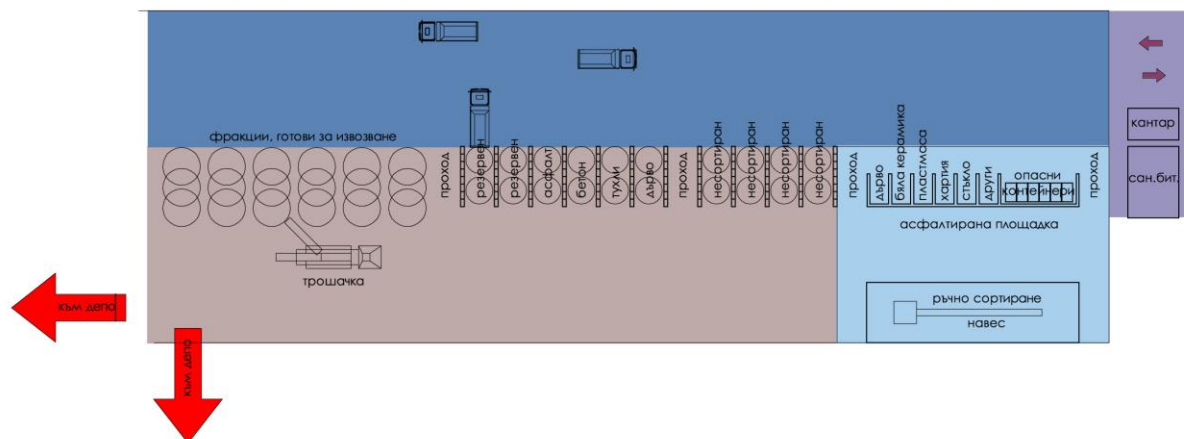
Схемата е подходяща за организиране на по-малки площадки извън населените места и позволява лесен контрол.



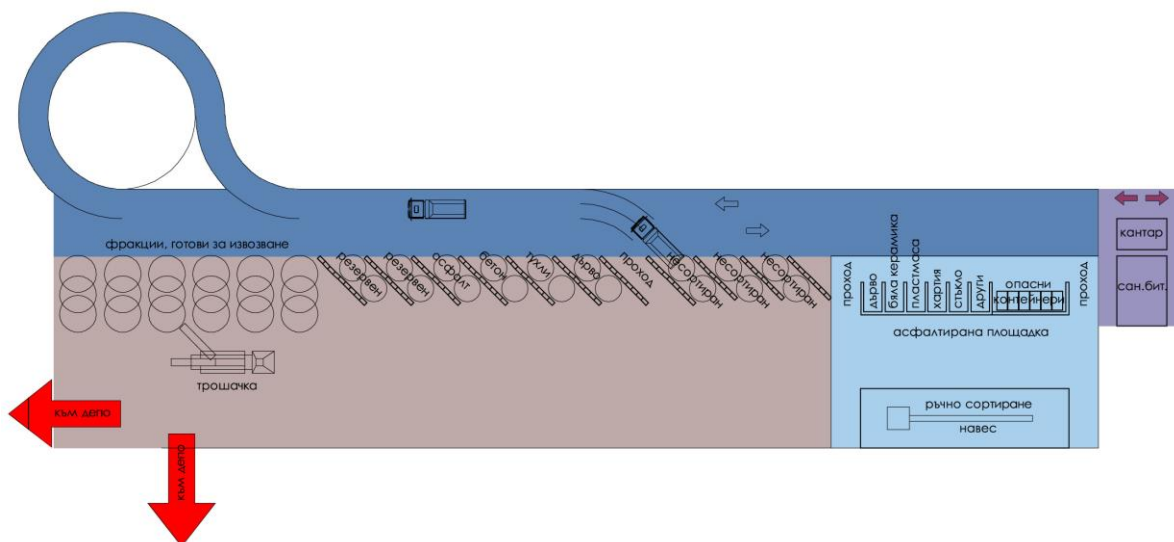
Фиг. 2. Затворено блокова схема – общ вид

3. Линейни схеми /фиг.3 и фиг.4/

Линейното разполагане на инсталациите за третиране на строителни отпадъци е подходящо за площадки, които нямат достатъчна дълбочина или са разположени с дългата си страна към пътната артерия.



Фиг.3. Линейна схема – общ вид



Фиг.4. Линейна схема за много тесни площадки – общ вид

В заключение

За избора на една или друга технологична схема важна роля играе възможността за осигуряване на транспортна връзка със съществуващата пътна мрежа, размерите и конфигурацията на имота, възможностите за разширение и др. Представените схеми изчерпват възможностите за технологични връзки и не зависят от прогнозното количество отпадъци. Отворено-блоковата и затворено-блоковата система са компактни и намаляват транспортните потоци вътре в площадката. Линейните схеми имат сравнително малко лице към съществуващата пътна мрежа, което осигурява по-добър контрол на достъпа, но изисква по-голям вътрешен транспорт.

Разработените схеми на технологични връзки могат да предотвратят грешки в организацията на площадките, които да затрудняват работата на депо за строителни отпадъци.

Литература

1. Фирмена литература на Metso, Sandvik, McCloskey и др.

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

SOIL REINFORCEMENT WITH SYNTHETIC FIBRES

Ernst-Dieter Hornig

Technical University Bergakademie Freiberg, Germany, Geotechnical Institute, hornig@ifgt.tu-freiberg.de

ABSTRACT. This report describes a laboratory program where the shear strength of a mixture of soil and mixed-grained soils with short synthetic fibers has been studied. The influence of the quantity of fiber on the shear strength of reinforced soils in the frame shear device and the triaxial shear device according to DIN 18137 was investigated. There have been non-reinforced and reinforced soil samples under loose and under medium-density storage, and in dry (sand only) and in a fully saturated condition comparatively studied. The results in relation to the shear strength are clear: fiber reinforcement increases the shear resistance substantially. The shear resistance of the soil increased with the increase in the proportion of fiber. The investigations show that the maximum fiber content is 0.25% to 1.0%. A larger proportion of fiber can mix the fibers with the soil not more homogeneous. An increased segregation during the sample preparation at higher fiber content is also observed.

ЗАЗДРАВЯВАНЕ НА ПОЧВАТА СЪС СИНТЕТИЧНИ ВЛАКНА

Ърнст-Дитер Хорниг

Технически университет „Минна академия“, Фрайберг, Германия, Геотехнически институт, hornig@ifgt.tu-freiberg.de

РЕЗЮМЕ. Настоящият доклад описва лабораторна програма, която изследва якостта на срязване при смес от почва и смесено-зърнеста почва с къси синтетични влакна. Проучено е влиянието на количеството влакна върху якостта на срязване на укрепени почви в рамково устройство за изпитване на срязване и триосно устройство за изпитване на срязване според DIN 18137. Направени са сравнителни изследвания на неукрепени и укрепени почвени проби при хлабаво съхранение и при съхранение със средна плътност и при сухо (само пясък) и напълно наситено състояние. Резултатите по отношение на якостта на срязване са очевидни: заздравяването с влакна значително увеличава устойчивостта на срязване. Устойчивостта на срязване на почвата се увеличава с нарастването на дела на влакната. Изследванията показват, че максималното съдържание на влакна е от 0.25% до 1.0%. По-голямата част от влакната могат да се смесят с влакна и почва, която не е по-хомогенна. Наблюдава се също увеличено отделяне по време на подготовката на пробите с по-високо съдържание на влакна.

1. Investigated Soils

With the examined ground it concerns a narrow-graded sand with the grain size from 0.06 to 2.0 mm (see. Fig. 1).

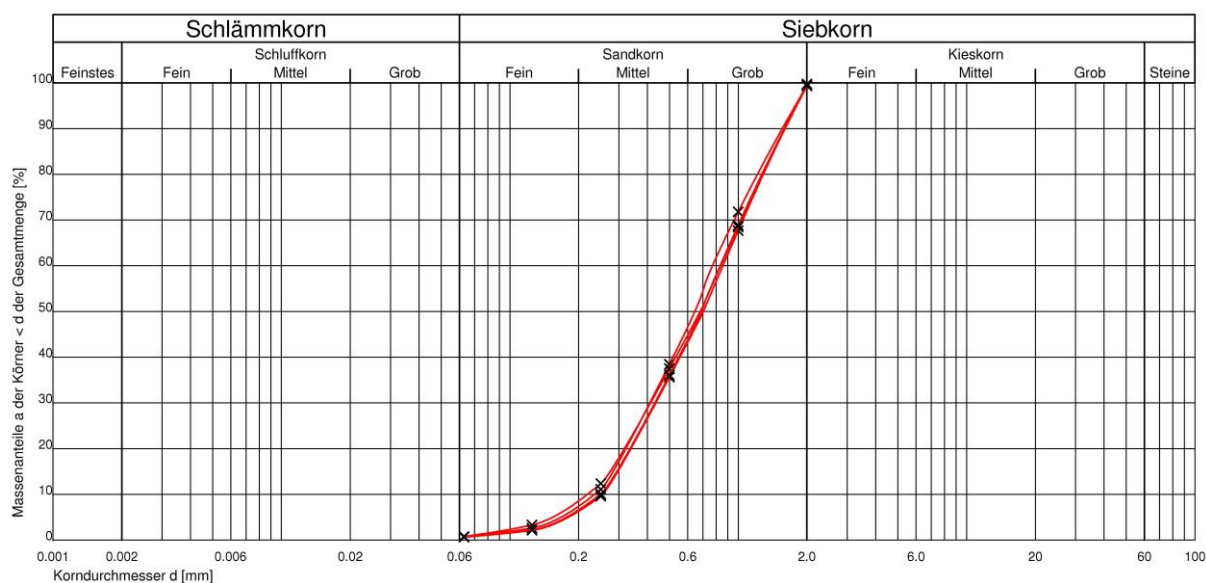


Fig. 1. Grain-size curve, coarse sand, strong medium sandy, low fine sandy

Investigated fiber

With the investigations plastic fibers from Polypropylen were used.

The delivery fibrillated fibers from Polypropylen or Technofiber in straight form and the nominal lengths of 12.7 millimetres occurred from a German manufacturer. The specific identity values can be taken from the table 1.

Table 1: technical product data – fibre proberthy

characteristic	unit	value
material		plastic fiber
density	[g/cm ³]	0,91
E-Modul	[N/mm ²]	4.900
tensile-strength	[N/mm ²]	400
melting point	[°C]	160 - 170
diameter	[mm]	0,004 - 0,15
length	[mm]	12,7 (Typ 310)
strain of failure	[%]	6-20
flammability temperature	[°C]	600



Fig. 2. PP-fibre (Oubelkas 2008)

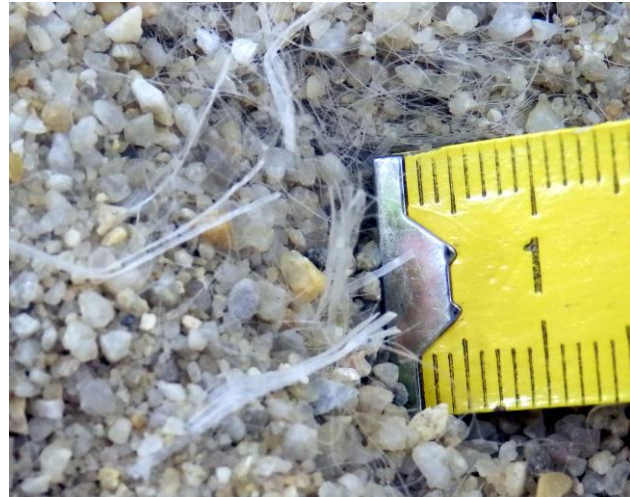


Fig. 3. Sand-fibre-mixture

Testing program und results

The frame shear device (RS) and triaxial shear device (Triax) became comparative, in loose as well as in dense stored sand, carried out. The sand was examined first only without fiber in the dry and in the state saturated with water for his shear behaviour. Then gradual plastic fibers were given to the sand. Were covered to the mass of the sand In terms of percentage different amounts in fibers added, namely: 0.06, 0.1 and 0.25 Gew. -%.

with 0.25 Gew. -% a maximum fiber amount was reached with regard to a homogeneous mixture from sand and fiber. With higher fiber shares and with the examined sand a too strong demixing appears in the test production or while mixing the fiber.

The following pictures show an clearly trend with the cohesion: with increasing fiber portion this of $C' = 0 \text{ kN/m}^2$ increases with 0% of fiber on at most $C' = 14 \text{ kN/m}^2$ with 0.25 Gew. -% of fiber.

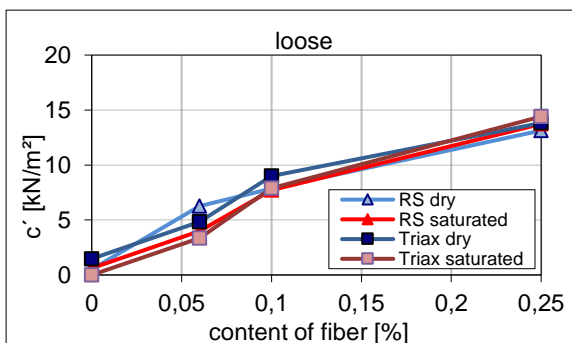


Fig. 6. content of fibre – cohesion (loose)

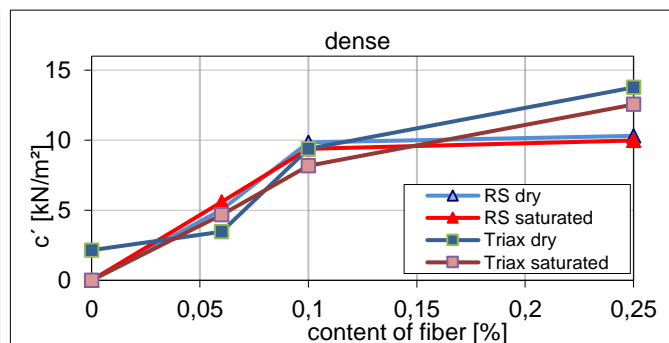


Fig. 7. content of fibre – cohesion (dense)

In contrast to the trend of the cohesion the development of the friction angle does not present itself in dependence of the fiber

portion clearly: With the tests in the triaxial shear device the development of the friction angle is in dependence of the

content of fiber comparably with the change of the cohesion – he rises with increasing content of fiber from approx $\varphi' = 38^\circ$ to 45° (dense and dry).

Against it appears in the frame shear device partially a reverse behaviour: the friction angle remains in the dense,

flooded sand with increasing fiber portion nearly constant with $\varphi' = 43^\circ$. The friction angle of the dense, dry sand increases from $\varphi' = 37^\circ$ to 40° . With the loose built-in sand the friction angle from $\varphi' = 38^\circ$ decreases to 35° in the dry state and from $\varphi' = 36^\circ$ to 33° in the saturated state.

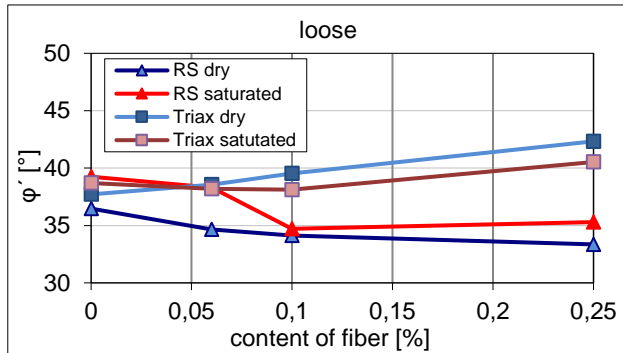


Fig. 6. content of fibre – friction angle φ (loose)

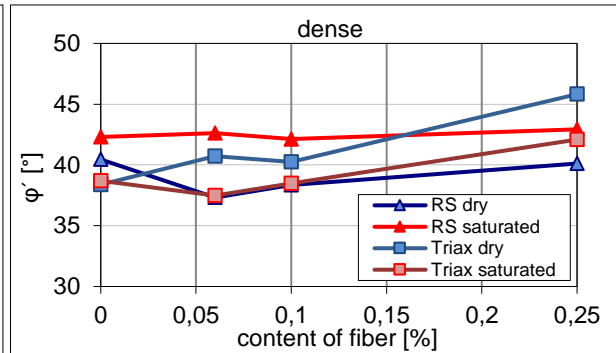


Fig. 7. content of fibre – friction angle φ (dense)

Summary und outlook

The first investigations shown in this article of the shear strength one with art material fibers of reimbursed cohesionless soil, here sand, have shown that with increasing fiber portion the cohesion clearly increases from $C' = 0 \text{ kN/m}^2$ to approx. 14 kN/m^2 .

The friction angle increases by the addition of plastic fibers in the triaxial shear device on average around $\varphi' = 7^\circ$. In the frame shear device the friction angle hardly changes on average, partially he increases by the fibers around up to $\varphi' = 3^\circ$ and partially he gets smaller around at most $\varphi' = 3^\circ$.

In future different sand should be still examined by the grain gradation in combination with different fiber kinds on the frame shear device. In particular there should be use a little stronger fibers with a higher specific weight which can be better mixed with ground in general and especially with sand, or with those no demixing appears in the test production. Besides possibilities should be examined for the industrial production of the ground-fiber mixture without appreciable demixing. Particularly

application possibilities of the sand fiber mixture should be thereby shown also in the traffic routes and sports field construction.

References

- [1] Oubelkas, M., Hornig, E.-D.: Verbundverhalten von bindigen Böden mit Kunststofffasern; Seite 95-112, Statusbericht 2008, Veröffentlichungen des Institutes für Geotechnik der TU Bergakademie Freiberg, Heft 2008-1
- [2] Oubelkas, M.: Innovationen in der Bodenverbesserung - Kunststofffasern & Bindemittel -, Dissertation, Institut für Geotechnik, TU Bergakademie Freiberg, 2008.
- [3] Consoli, N. C., Heineck, K. S., et al.: Shear Strength Behavior of Fiber-Reinforced Sand Considering Triaxial Tests under Distinct Stress Paths, Seite 1466, Journal of Geotechnical and Vol. 133, No. 11, November 1, 2007. ©ASCE, ISSN 1090-0241.

Recommended for publication by Editorial board.

NEW TOOLS THAT CAN BE USED IN VENTILATION NETWORKS

Doru CIOCLEA, Constantin LUPU, Ion GHERGHE, Florin RĂDOI, Corneliu BOANTĂ

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; corneliu.boanta@insemex.ro

ABSTRACT. Explosion type phenomena which may occur at the level of a ventilation network generate changes of the network's structure determined mainly by the destruction of ventilation constructions. The flame front generates a high quantity of burning gases having an extremely high temperature, which leads to their rapid expansion. The phenomenon of the explosion causes serious disturbances in the ventilation system. May occur reversal of the direction of air flow, unventilated or poorly ventilated areas or destabilizing the functioning of active fan. These are a few reasons for that restore ventilation becomes priority. Within FFCS Coal RTD Programme was developed AVENTO project - Tools for Advanced Ventilation Methane Emissions and Control, which had one objective restore ventilation network, affected by explosion.

Keywords: ventilation, explosion, re- establishment ventilation network

NEW TOOLS THAT CAN BE USED IN VENTILATION NETWORKS

Doru CIOCLEA, Constantin LUPU, Ion GHERGHE, Florin RĂDOI, Corneliu BOANTĂ

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; corneliu.boanta@insemex.ro

ABSTRACT. Explosion type phenomena which may occur at the level of a ventilation network generate changes of the network's structure determined mainly by the destruction of ventilation constructions. The flame front generates a high quantity of burning gases having an extremely high temperature, which leads to their rapid expansion. The phenomenon of the explosion causes serious disturbances in the ventilation system. May occur reversal of the direction of air flow, unventilated or poorly ventilated areas or destabilizing the functioning of active fan. These are a few reasons for that restore ventilation becomes priority. Within FFCS Coal RTD Programme was developed AVENTO project - Tools for Advanced Ventilation Methane Emissions and Control, which had one objective restore ventilation network, affected by explosion.

Keywords: ventilation, explosion, re- establishment ventilation network

Introduction

When an explosion occurs, there is formed on one hand a dynamic wave developing an overpressure ranging between 1-8 bar in case of methane participation and between 1-11 bar when coal dust also participates, and on the other hand the flame front generating temperatures of over 2500°C [2;4;7;8].

Due to high pressure generated by explosion in underground mine workings, there occur high forces which action upon all obstacles encountered on the propagation direction of the dynamic wave.

These forces exceed by far the resistance breaking of compression, shearing strength tensile strength, resistance to buckling or torsion specific to materials encountered on the dynamic wave propagation direction [1;10].

The least resistant obstacles encountered by the dynamic wave are ventilation constructions – regulator doors, insulation doors, insulation dams.

Due to these situations, the following effects can occur:

- maintaining the air flowing direction with the decrease of air flow on some branches;
- increase if air flow on some branches;
- reversal of air flowing on some branches;
- intensification of existent spontaneous combustion phenomena:
 - occurrence of new spontaneous combustions;
 - increase of carbon oxide concentrations (up to 2-3% vol.);
 - decrease of oxygen content (up to 3-7 % vol.).

Ventilation re- establishment

Following the occurrence of an explosion in the complex ventilation network, if the active fan is not operationally affected, results a change of the ventilation network structure and as a consequence a change of the active fan's operational parameters. Due to these aspects, occurs a new air flow repartition on the branches of the ventilation network [3;6;9;11;12].

For ensuring safety conditions after the event, the re-establishment of the ventilation network is required.

The re-establishment of the ventilation network is performed on the basis of critical pathways. In order to identify the critical pathways there have to be firstly established ventilation constructions in relation with their related emergency level.

Emergency levels are established in connection with the risk generated by their destruction upon the active mine workings, from the point of view of uncontrolled explosive gas releases in active mines and from the point of view of a new explosion's occurrence in conditions of an efficient ignition source existence.

Emergency levels are established as follows:

- **Emergency levels 1** – of this category are part ventilation constructions aiming to close the goaf.
- **Emergency level 2** – of this category are part ventilation constructions aiming to adjust air flow in active coal faces.
- **Emergency level 3** – of this category are part critical ventilation constructions. They are represented by the ventilation constructions which produce instability in the ventilation network and as a consequence large variations of operation parameters of the operating fan. Therefore, by restoring these constructions, the operational parameters of the active fan considerably tend to the fans nominal parameters.
- **Emergency level 4** – of this category are part ventilation constructions aiming to adjust the air flow at the level of the ventilation network.
- Critical pathways are represented by ventilation circuits on which are located ventilation constructions comprised in the emergency levels.

The restoration of the ventilation network is performed step-by-step. Within each phase are determined the operational parameters and is solved the ventilation network in the new given conditions.

Re-establishment of the ventilation based on critical pathways corresponding to an emergency level 1: in order to perform this, there are identified ventilation constructions comprised in this category. There are established the operational parameters of the active fan in the new conditions and there is solved the ventilation network for the new given conditions.

Re-establishment of the ventilation based on critical pathways corresponding to an emergency level 2: in order to perform this, there are identified ventilation constructions comprised in this category. There are established the operational parameters of the active fan in the new conditions and there is solved the ventilation network for the new given conditions.

Re-establishment of the ventilation based on critical pathways corresponding to an emergency level 3: in order to perform this, there are identified ventilation constructions comprised in this category. There are established the operational parameters of the active fan in the new conditions and there is solved the ventilation network for the new given conditions.

Re-establishment of the ventilation based on critical pathways corresponding to an emergency level 4: in order to perform this, there are identified ventilation constructions comprised in this category. There are established the operational parameters of the active fan in the new conditions and there is solved the ventilation network for the new given conditions.

Software for re-establishing the ventilation

For re-establishment based on critical pathways corresponding to the emergency levels of a ventilation network affected by an explosion, within the project were developed two software, in JAVA language, as follows:

- VENTEX software developed for simulating an explosion at ventilation network level
- VENTREF software for simulating the step-by-step process for restoring a ventilation network affected by an explosion

The two software used for simulating some processes may work with any external software specialized for solving ventilation networks. Within this project, VENTEX and VENTREF operate using CANVENT external software. At the same time, VENTEX is integrated in the specialized software VENTREF.

In principle, VENTEX is based on the explosion's propagation algorithm.

The purpose of the algorithm is that, starting from the initiation place of an explosion of established pressure, to be identified mine workings covered by the destructive blast of the explosion and the destroyed ventilation constructions.

VENTEX is integrated in VENTREF, VENTREF uses CANVENT external software for simulating the step-by-step re-establishment of the ventilation network affected by an explosion type phenomenon.

VENTREF and also VENTEX can simulate the explosion phenomenon and the restoration of the ventilation network for each junction or branch specific for the ventilation network, respectively for every pressure comprised between 0.1 and 10 bar.

For exemplification, there are presented the results obtained using VENTREF application for an average intensity explosion - 6 atm.

Firstly, the junctions and branches which result from the analysis performed for determining emergency levels specific for the ventilation network of Uricani mine unit /5/ are the following:

- Emergency level 1 = 27 ventilation constructions:
 - Emergency level 2 = 5 ventilation constructions:
 - Emergency level 3 = 10 ventilation constructions:
 - Emergency level 4 = 41 ventilation constructions
- which represent the remaining ones.

Details specific for an average intensity explosion simulation at the level of Uricani mine unit ventilation network are presented in Figures 1.

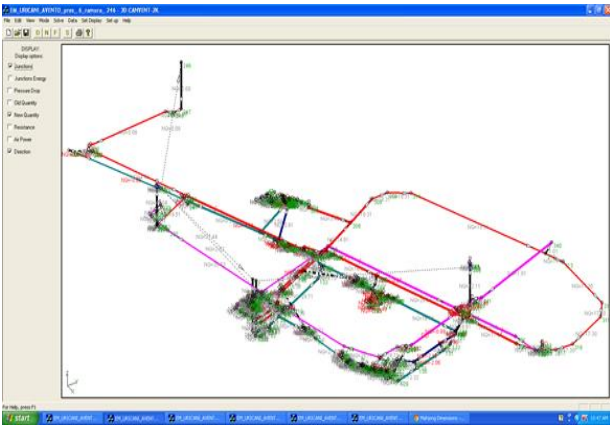


Fig. 1. Uricani ventilation network - VENTEX simulation – 6 bar

Figure 2 show the simulation on the restoration of Uricani mine unit ventilation network based on critical pathways, emergency level 1.

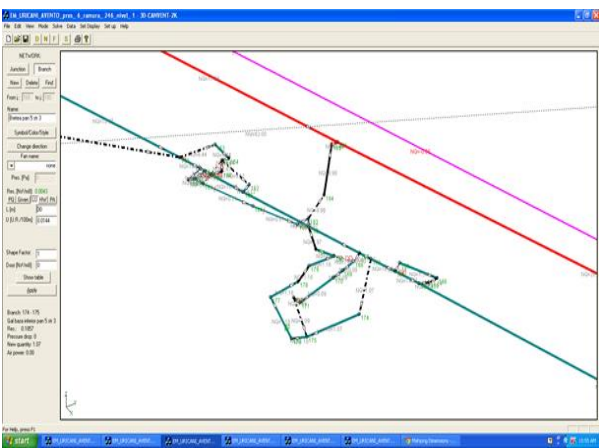


Fig. 2. Detail BI. IV S - VENTREF simulation – Emergency level 1

Characteristic curves and operational parameters related to active fans from within main ventilation stations Ventilation Shaft E are presented in Figure 3.

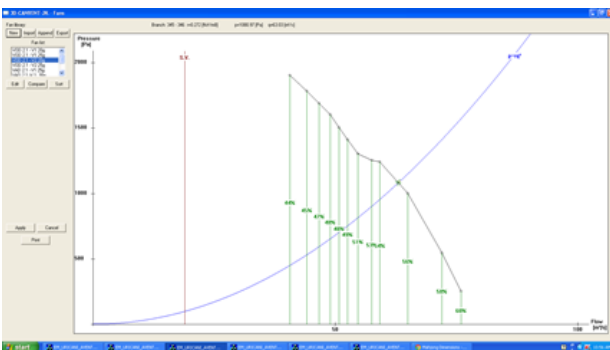


Fig. 3. Characteristic curve main ventilation station V.S. E – Emergency level 1

Figure 4 present the simulation on the restoration of Uricani mine unit ventilation network based on critical pathways, in relation with an emergency level 2.

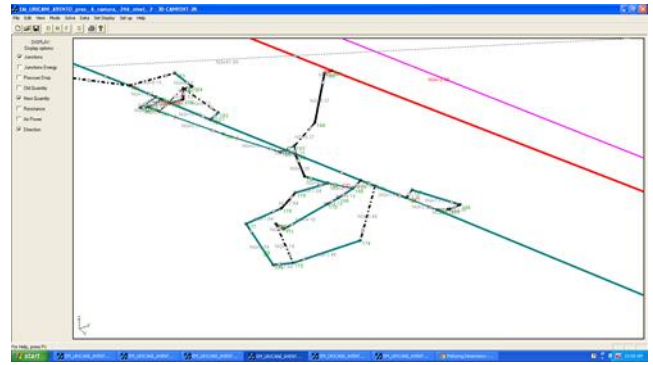


Fig. 4. Detail BI. IV S - VENTREF simulation – Emergency level 2

Characteristic curves and operational parameters related to active fans from within main ventilation stations Ventilation Shaft E are presented in Figure 5.

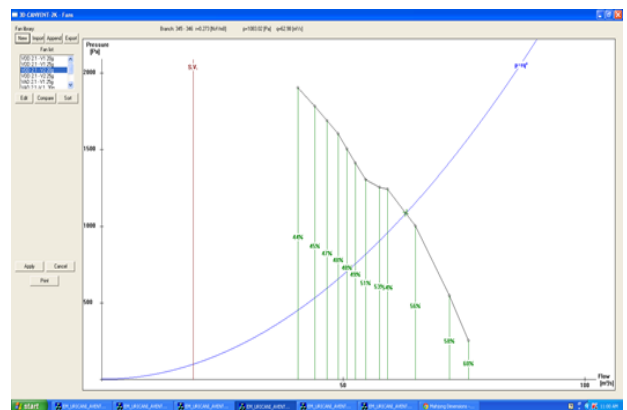


Fig. 5. Characteristic curve main ventilation station V.S. E – Emergency level 2

Figure 6 present the simulation on the restoration of Uricani mine unit ventilation network based on critical pathways, in relation with an emergency level 3.

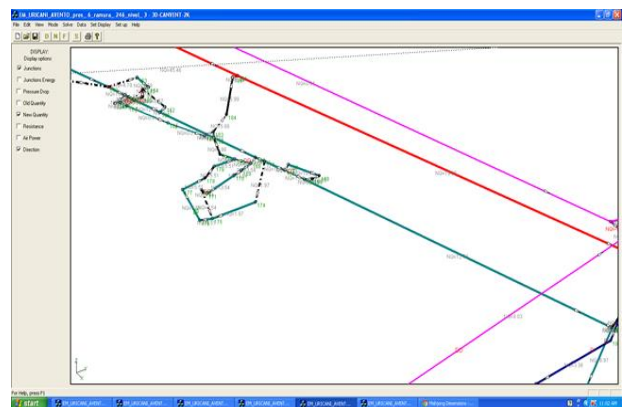


Fig. 6. Detail BI. IV S - VENTREF simulation – Emergency level 3

Characteristic curves and operational parameters related to active fans from within main ventilation stations Ventilation Shaft E are presented in Figure 7.

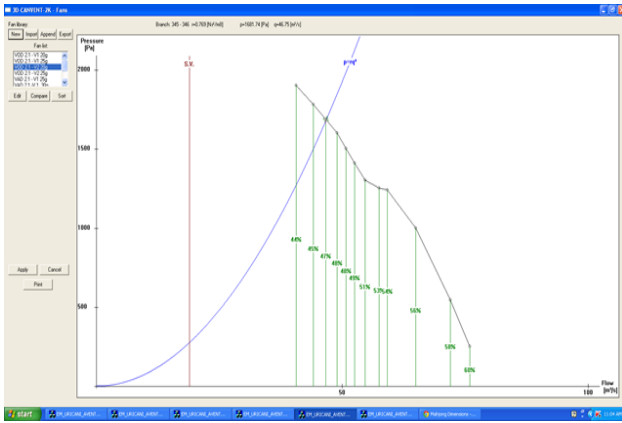


Fig. 7. Characteristic curve main ventilation station V.S. E – Emergency level 3

Figure 8 present the simulation on the restoration of Uricani mine unit ventilation network based on critical pathways, in relation with an emergency level 4.

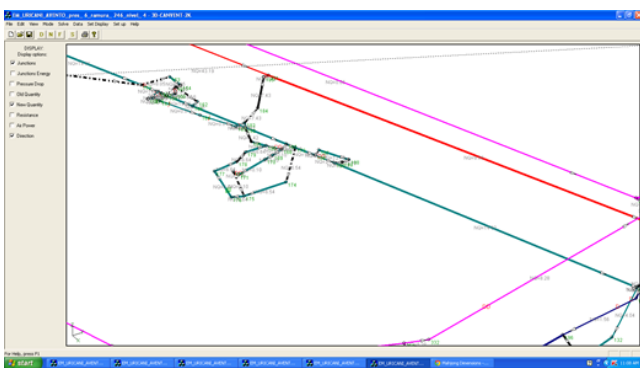


Fig. 8. Detail BI. IV S - VENTREF simulation – Emergency level 4

Characteristic curves and operational parameters related to active fans from within main ventilation stations Ventilation Shaft E are presented in Figure 9.

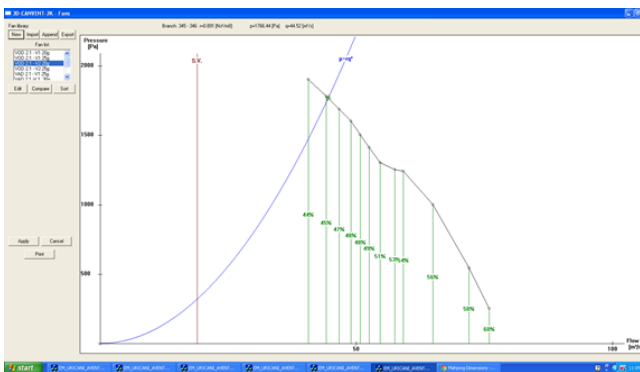


Fig. 9. Characteristic curve main ventilation station V.S. E – Emergency level 4

From the information presented, there may be noticed that simulations conducted using VENTREF lead to obtaining the step-by-step and in safety conditions restoration of Uricani mine unit ventilation network based on critical pathways in relation with emergency levels. Also, values of operational parameters related to active fans from within main ventilation stations after the last restoration phase are almost identical to

the ones specific for the normal conditions before the explosion.

Conclusions

1. In case of explosion, there is formed on one hand a dynamic wave developing an overpressure ranging between 1-8 bar in case of methane participation and between 1-11 bar when coal dust also participates, and on the other hand the flame front generating temperatures of over 2500 °C.

2. These forces exceed by far the resistance breaking or compression, shearing strength tensile strength, resistance to buckling or torsion specific to materials encountered on the dynamic wave propagation direction.

3. Following the occurrence of an explosion in the complex ventilation network, if the active fan is not operationally affected, results a change of the ventilation network structure and as a consequence a change of the active fan's operational parameters. Due to these aspects, occurs a new air flow repartition on the branches of the ventilation network.

4. The reestablishment of the ventilation network is performed on the basis of critical pathways. In order to identify the critical pathways there have to be firstly established ventilation constructions in relation with their related emergency level.

5. For re-establishment based on critical pathways corresponding to the emergency levels of a ventilation network affected by an explosion, within the project were developed two software, in JAVA language, as follows: VENTEX and VENTREF.

6. In the work are presented the results obtained using VENTREF application for re-establishment ventilation network after average intensity explosion - 6 atm. for the Uricani mine unit.

7. The values of operational parameters related to active fans from within main ventilation stations after the last restoration phase are almost identical to the ones specific for the normal conditions before the explosion.

References

- [1] Baron O., Simion S., Basuc M., 2004: Explosion risk assessment – Guidelines, (in Romanian), EUROPRINT publishing house, Oradea, Romania.
- [2] Barthnecht W., 1981: Explosionen, Springer Verlag, Berlin, Germany.
- [3] Băltărețu, R., Teodorescu, C., 1971: Ventilation and Occupational Safety in Mines (in Romanian), Didactical and Pedagogical Publishing House, Bucharest, Romania.
- [4] Cioclea, D., 2010: Diminishing the explosion risk in Jiu Valley hard coal mines through computational management of ventilation networks, (in Romanian), INSEMEX sectorial programme, Petrosani, Romania.
- [5] Covaci Șt., 1983: Underground mining, (in Romanian), Vol. I, Didactical and Pedagogical publishing house, Bucharest, Romania.
- [6] Gherghe, I., 2004: Rationalization of ventilation networks in mines from Jiu Valley in terms of their restructuring and following the closure of inactive areas, Research Study, National Institute for Research and development in Mine

Safety and Protection to Explosion INSEMEX, Petrosani, Romania.

- [7] Hîndoreanu E., 1972: Establishing the characteristic effects of mining faults generated by the ignition or explosion of a flammable environment, in order to reproduce the conditions in which it occurred, (in Romanian), S.C.S.M Study, Petrosani, Romania.
- [8] Lei P., Jialei T., Yabo X., 2012: Hazard characteristics from gas explosion in underground constructions, International Symposium ISSSE, China.

[9] Patterson A. M., 1992: The Mine Ventilation Practitioner's DATA BOOCK, M.V.S. of South Africa.

[10] Simion S., Baron O., Basuc M., 2004: Explosion risk, (in Romanian), Europrint publishing house, Oradea, Romania

[11] Teodorescu C., Gontean Z., Neag I., 1980: Mining Ventilation (in Romanian), Technical Publishing House, Bucharest, Romania.

[12] 3 D CANVENT –User Manual.

Статията е препоръчана за публикуване от Редакционен съвет.

ВНЕДРЯВАНЕ НА БЕЗВЗРИВНА ТЕХНОЛОГИЯ НА ДОБИВ С ИЗПОЛЗВАНЕ НА SURFACE MINER WIRTGEN 2500 SM В КАРИЕРА „КОЗЯК“

Ивайло Копрев, Жанета Станева, Костадин Христов, Тихомир Попов

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София

РЕЗЮМЕ. Към 2016 година кариера „Козяк“, гр.Сливница, Софийско добива варовик в площта си чрез използването на пробивно – взривни работи и спомагателна механизация. Взривеният материал е с размер от 0 до 500мм, който допълнително трябва да се преработи с помощта на МТСИ. Всяка една от операциите: пробиване, взривяване, първично трошене на материала 0 – 500 мм до 0 – 180 мм осъпява продаваният материал и влияе негативно върху околната среда. С внедряване на безвзривна технология и използване на Wirtgen 2500 SM за добив на варовик производителността в кариерата ще се подобри и резултатите ще бъдат положителни.

IMPLEMENTATION OF NON-EXPLOSIVE TECHNOLOGY FOR MINING BY USING SURFACE MINER WIRTGEN 2500 SM IN KOZYAK QUARRY

Ivailo Koprev, Janeta Staneva, Kostadin Hristov, Tihomir Popov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia

ABSTRACT. Currently at 2016, the limestone quarrying in Kozjak pit, located next to Slivnitca city, Sofia municipality, is achieved using the drilling and blasting technique and an auxiliary mechanization. The extracted material, 0 – 500 mm in size, is then processed by means of a mobile crushing plant. Each of the following operations: drilling, blasting and primary crushing of the yielded limestone, aiming at reducing its size to 0 – 180 mm, increases the final sale price of the material and has a negative impact on the environment. The implementation of a without blasting technology into the quarry process by using the Surface Miner Wirtgen 2500 SM, would improve the pit productivity and will show positive results.

Въведение

През последните години нарастващата конкуренция на пазара на строителни материали налага преразглеждането на начините на добив, обновяване на остарялата и амортизирана техника, с цел по добри производствени резултати, по ниска пазарна цена и съответно по-голямо пазарно участие в сектора. В близост до гр.София и с добри перспективи е кариера „Козяк“ за добив на варовици.

Общи сведения за находище „Козяк“

На 2.5 км западно от гр. Сливница и 30 км северозападно от гр.София, е разположено находище „Козяк“. Този район принадлежи към подножната част на Софийската котловина и се характеризира като слабо хълмист със слабо-развита повърхностна речна мрежа. Абсолютната височина над морското ниво е 765 м., а относителната – до 145 м.

Находище „Козяк“ е изградено от еднообразни масивни, биокластични и микритни варовици на горния оксфорд, кимериджа и титона, които визуално трудно могат да бъдат разграничени, възрастовото им определение е извършено по намерената фауна. Посоката на разпространение на пластове е под ъгъл 120° – 140°, западането е към югозапад под ъгъл около 30°. Варовиците са плътни, здрави, с мидест лом, по-рядко са с неравен лом със

светлосив до сиво бял цвят. На места варовиците са процепени с тънки калцитни жилки с дебелина 1 мм и дължина до няколко сантиметра, рядко до няколко метра. Жилките са неправилно извити или разклонени.

Варовиците на кариера-находище „Козяк“ са обект на експлоатация на повече от 40 години и са се използвали за флюс за металургията в МК „Кремиковци“. Малки обеми от варовиците са се използвали и като трошени фракции за пътни настилки и бетон, най-вече след преустановяване на дейността на основният потребител МК „Кремиковци“.



Фиг. 1. Обзорна карта на находище за варовици „Козяк“, гр.Сливница

Качествена характеристика на варовиците добивани в кариера „Козяк“

По възложение на новият концесионер и прекратяване на доставките за основният консуматор на варовика от кариера „Козяк“ е извършено проучване за използване на варовиците за трошен камък за бетони, в строителството и пътищата. От заботите на кариерата са взети една технологичка и пет броя лабораторни проби. Материалът от тях е качествено:

- съгласно БДС EN 13242:2004+A1-Скален материал за несвързани и хидравлично свързани материали за използване в строителни съоръжения и пътно строителство (отговаря на несортиран трошен камък за пътни основи);

- съгласно БДС EN 13043:2005-Скални материали за битумни смеси и настилки за пътища, самолетни писти и други транспортни площи (отговаря на сортиран трошен камък за пътни основи и асфалтови покрития);

- съгласно БДС EN 12620:2002+A1:2008/НА-материал добавъчен за бетон и строителни разтвори. Испитанията на трощения камък са извършени в СИЦ към ТРА ООД - София.

Обобщените физико-механични показатели и химичен състав на варовиците от находище „Козяк“ са представени в Таблица 1.

Таблица 1

Показател	Резултати от изпитването		
	От	До	средно
1.Химически състав (по 333 бр.проби, 1961 г.) CaO SiO ₂ Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ SO ₃ P ₂ O ₅ MgO			54,75% 0.30% 0.226% 0.035% 0.005% 0.68%
2.Обемно тегло (1961г)- см ³	2,68	2,70	2,69
3.Специфично тегло (1961г)- см ³	2,71	2,74	2,72
4.Пористост (1961г) - %	1,1	2,2	1,36
5.Якост на натиск (1961г)- кг/см ²	487	1618	1099
6.Съпротивление на дробимост по Девал (1951г) - % по маса	4	5,7	4,32
7.Съдържание на обща сяра %			0,035
8.Съпротивление на дробимост в барабан Лос Анжелос – коеф. Лос Анжелос – общо			
По фракции0-80мм	31	33	32,11
12-16	33	-	33
8-16	33	33	33
	31	31	31

Технологични процеси в кариера „Козяк“

Добивът се извършва чрез пробивно – взривни работи (ПВР). Взривената скална маса (със зърнометрия 0/500 мм) се изземва и транспортира до приемния бункер към челюстната трошачка с челен товарач. Преди да достигне трошачката, скалната маса преминава през ситовия й модул, който е с размер на отворите 33 мм. Надситовият материал със зърнометрия 33/500 мм се насочва към челюстната трошачка за първично трошене, а подситовият такъв с размер на зърната 0/33 мм, се депонира с цел използването му за обратен насип. Полученият 0/33 е с примеси от глина и с това първично пресяване се цели както продукцията на такъв материал за обратен насип, така и първично пречистване от примеси на скалната маса, предназначена за получаване на фракции, в които наличието на такива примеси е нежелателно.

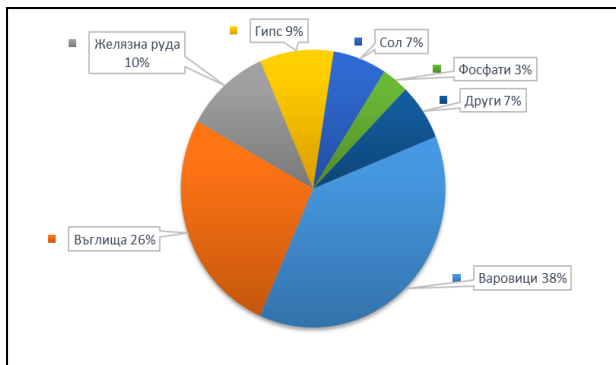
Насочената към челюстната трошачка скална маса се натрошава до размер на зърната 0/180 мм и се транспортира до приемния бункер на роторна трошачка 1 за вторично трошене. Към нея е прикрепен ситов модул и при преминаването на подадения материал през него се осъществява вторично пречистване, като отново се отделя 0/33 като подситов материал, а надситовият се подлага на вторично трошене от роторната трошачка. Полученият 0/33 е по-чист, т.е. с по-малко примеси от глина в сравнение с този, получен при първичното пресяване на скалната маса.

Натрошеният от роторна трошачка 1 материал със зърнометрия 0/80 мм посредством транспортна лента достига до сито 1, където след пресяване се получават следните фракции: 50/80, 32/50 и 0/32. Фракциите 50/80 и 32/50 са краен продукт и се депонират. В случаите, когато се цели производство на по-голямо количество от 0/4, 4/8, 8/12 и 12/20, 50/80 и 32/50 не се депонират, а се използват за получаване на горепосочените фракции като се насочват към роторна трошачка 2 за третично трошене.

С изградената нова инсталация средно на месец количеството произведен инертен материал достига до 50 000 тона.

Данни и отчетени резултати в световната практика при използването на Wirtgen 2500 SM

Направеното изследване показва все по голяма популярност на използване на безвзривни технологии за добив на въглища, варовици, доломити, боксит, желязна руда и др. В световен мащаб се използват над 488 бр. Surface Miner Wirtgen, като в зависимост от добиваното полезно изкопаемо са разпределени в следните категории:

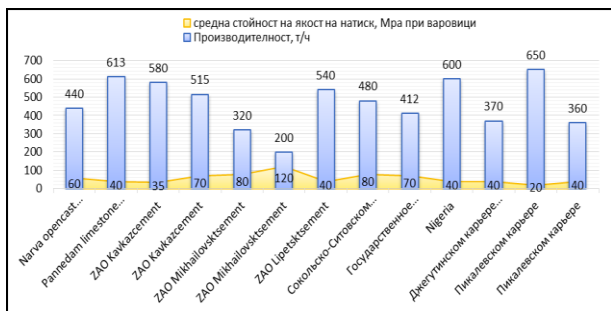


Графика 1

В основните три дяла са добивът на варовици, следван от добивът на въглища и на трето място добивът на желязна руда.

Сравнение на производителността в зависимост от якостта на натиск на скалите

Опитът и анализа в няколко кариери със сходни условия на добив като кариера „Козяк“ показват определена закономерност между якостта на натиск на скалите и производителността на Wirtgen 2500 SM (Графика 2). В различните участъци якостта на натиск е различна, производителността също се променя, като при по – малка якост на натиск на скалите производителността е по – висока. За изследването е взета усреднена стойност както на производителността, така и на якостта на натиск. Данните са взети от 10 кариери за добив на варовик



Графика 2

В кариера „Козяк“ якостта на натиск на скалите (1961 г.) варира от 48,7 МПа до 161,8 МПа, като средната стойност е 109,9 МПа. Съпоставяйки стойностите от кариера „Козяк“ с обявените резултати от анализите на посочените обекти в Графика 2, производителността на Wirtgen 2500 SM в условията на кариера „Козяк“ варира от 81 т/ч при якост на натиск 161,8 МПа до 537 т/ч при якост на натиск 48 МПа, усреднената производителност спрямо средната за кариерата якост на натиск 109,9 МПа е 272 т/ч.

Сравнение на производителността в зависимост от използваната дълбочина на срязване

Данните за постигнатите и сравнявани резултати са от избраните 10 кариери. Първоначално е отчетена по ниска производителност, която е свързана със заравняването на микро релефа в участъка на добив, синхронизацията между оператора и Wirtgen 2500 SM, автосамосвали и доопознаване на способностите на машината в дадените условия. В края на тествания етап се вижда подобряването на производителността, като стойностите

варира между 316 т/ч и 370 т/ч експлоатационна производителност при дълбочина на срязване 45 – 50 см, при техническа производителност 700 т/ч и дълбочина на рязане до 60 см.

Използвайки направените отчети и сходността на условията, в кариера „Козяк“ при дълбочина на рязане 45см производителността следва да бъде приблизително 260 т/ч.

Сравнение на показателя скорост на добиване като фактор влияещ върху размера на фракцията

Скоростта на добиване ще бъде разгледана като фактор влияещ върху размера на получения материал. Направените тестове са от Государственное унитарное предприятие «Чеченцемент», Чеченска република. Таблица 12 показва , че с увеличение на скоростта от 4 до 10,6 м/мин количеството на фракциите над 100 мм се увеличава, а тези с размери <50 мм намалява /Таблица 2/.

Таблица 2

Фракция	V = 4 м/мин		V = 7 м/мин		V = 9 м/мин		V = 10,6 м/мин	
	Маса, кг	Доля, %	Маса, кг	Доля, %	Маса, кг	Доля, %	Маса, кг	Доля, %
>100 мм	128,35	10,3	349,46	33,0	271,15	26,75	311,75	36,79
+50-100 мм	337,5	27,1	286,1	27,0	271,85	26,82	203,85	24,06
<50 мм	779,45	62,6	421,72	40,0	470,65	46,43	331,69	39,15
Всего	1245,3	100	1057,28	100	1013,65	100	847,29	100

При условията на кариера „Козяк“ това е от особено значение за изследването тъй като досегашният добив показва, че материалът който първоначално се подава в челюстната трошачка е с размери 0 – 500мм. Изходният натрошен от челюстната трошачка материал е с размер 0 – 180 мм.

При внедряване на Wirtgen 2500 SM работата с челюстна трошачка ще отпадне и директно добитото количество ще преминава към роторна трошачка 1 и при необходимост към роторна трошачка 2.

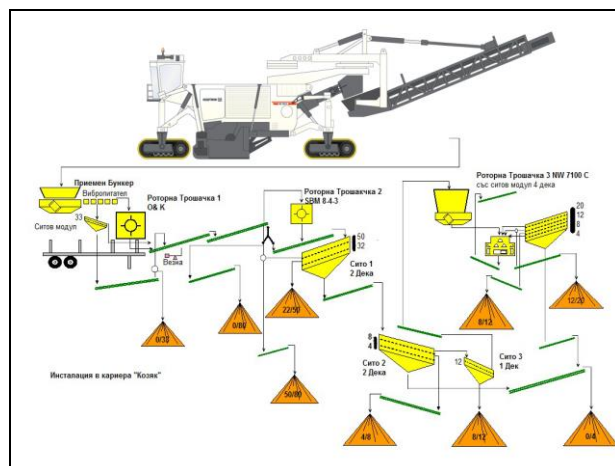
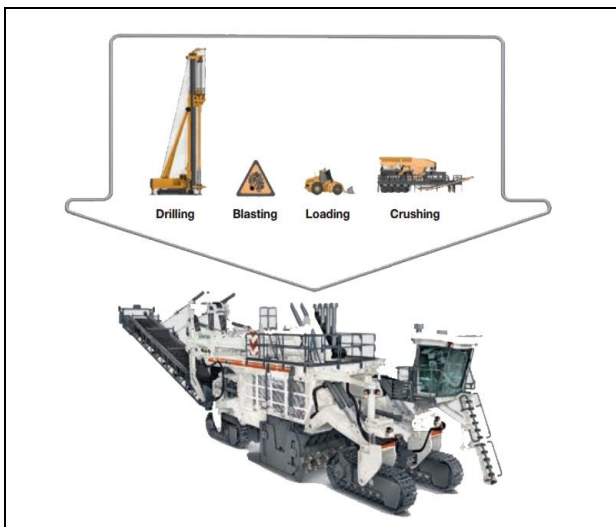


Схема 1

Това скъсява производствения процес и намалява разходите свързани с използването на ПВР и челюстна трошачка. Wirtgen 2500 SM замества напълно процесите пробиване, взривяване, вторично взривяване и първично трошене на материала (фиг.2).

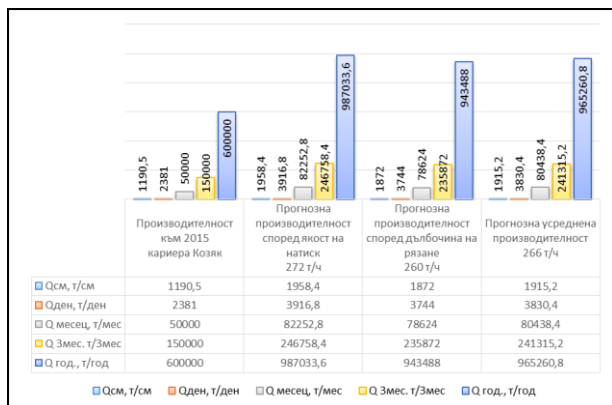


Фиг. 2. Wirtgen 2500 SM

Обобщение

На базата на представените по-горе анализи и съпоставки се стига до следните изводи за производителността на кариера „Козяк“ при внедряване на безвзривен начин за добив на варовици с използването на Wirtgen 2500 SM:

При приблизително ефективна работа на смяна с машината от 60% и 40% изразени в маневри, зареждане на гориво и др. спомагателни дейности най-песимистичните прогнози са, че Wirtgen 2500 SM с производителност 260 т/ч ще увеличи производителността на кариерата с 57%. На графика 3 са показани резултатите за месец, 3 месеца, година.



Графика 3

Заклучение

След направения анализ спрямо показателите якост на натиск на скалите, дълбочина на рязане и скорост на добиване с внедряване на безвзривна технология с използването на Wirtgen 2500 SM за добив на варовици в кариера „Козяк“ производителността на кариерата значително ще нарастне. Резултатите показват нарастване с до 65 % на месец. Също така производственият процес ще бъде съкратен и ще отпадне използването на ПВР, операциите с еднокфов багер и челюстна трошачка. Surfer Miner Wirtgen 2500 SM добива директно от масива варовици с размери 0 – 180мм. Мобилността и способността за маневриране позволяват различни технологии на добив и използване на директно натоварване на материала в автосамосвали. От друга страна отпадането на ПВР дейности и дейностите свързани с еднокфийт багер и подаването на материал до челюстната трошачка благоприятстват опазването на околната среда като запрашеността в района намалява. В сравнение с предходните модели вибрациите при Wirtgen 2500 SM също са сведени до минимум.

Литература

Работен проект за кариера „Козяк“ 2015.

<http://www.wirtgen-group.com/>

Техническа спецификация на Комбайн Wirtgen 2500 SM.

Пихлер М., Панкевич Ю. „Комбайн Wirtgen 2500 SM наизвестняковом карьере Foreman“, Журнал "Горная Промышленность" №6 2003.

Пихлер М., Панкевич Ю., Габаев С-А., Панкевич М. „Ввод в эксплуатацию карьерного комбайна Wirtgen 2500 SM в карьере Черногорского месторождения ГУП «Чеченцемент»“, Журнал "Горная Промышленность" №1 2013, с 60.

Пихлер М. „Комбайны Wirtgen 2500 SM в карьерах Липецкого карьероуправления ОАО «Липецкцемент»“, Журнал "Горная Промышленность" №4 2008, стр.26.

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

СРАВНИТЕЛЕН АНАЛИЗ МЕЖДУ ДВЕ ИНСТАЛАЦИИ ЗА ПРЕРАБОТКА НА ВАРОВИК, ДОБИТ В КАРИЕРА „КОЗЯК“

Костадин Христов, Тихомир Попов, Жанета Станева

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София

РЕЗЮМЕ. Преработката на добития в кариера „Козяк“ варовик в периода от 2008 година до 2015 година се е извършвала с помощта на трошачно – сортировъчна инсталация с два режима на работа: първи режим на работа за производство на фракции 0/4, 4/8, 8/12, 12/20, 22/50, 50/80 и втори режим на работа за материал за обратен насип 0/80. В края на 2015 година, с цел увеличаване на добива и количеството преработен материал е изградена нова трошачно – сортировъчна инсталация. Подробно са разгледани и охарактеризирани двете инсталации, направен е сравнителен анализ на тяхната дейност и ефективност установени са предимствата и недостатъците им за преработка на добития в кариерата инертен материал и изпълнението на прогнозните количества добит и преработен варовик.

COMPARATIVE ANALYSIS BETWEEN TWO INSTALLATIONS FOR PROCESSING THE LIMESTONE MINED IN KOZYAK QUARRY

Kostadin Hristov, Tihomir Popov, Janeta Staneva

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia

ABSTRACT. From 2008 to 2015 the processing of the extracted limestone in career "Kozjak" was performed using a crushing - sorting plant with two modes of operation: the first one aimed the production of fractions 0/4, 4/8, 8 / 12, 12/20, 22/50, 50/80 while the second mode of operation was used for producing material for back filling 0/80. At the end of 2015, in order to increase the yield and the quantity of the processed material, a new crush - sorting plant was constructed. This report characterizes and analyses in details both installations, a comparative analysis of their performance and efficiency was performed, pointing the benefits and the disadvantages of the two plants for processing of the harvested career inert material and the performance of the forecast quantities of extracted and refined limestone.

Въведение

Варовикът е нерудно полезно изкопаемо, представляващо седиментна скала, съставена предимно от минералите калцит и арагонит, които са различни кристални форми на CaCO_3 (калциев карбонат). Като инертен материал намира широко приложение в много индустриални клонове, но най-вече в строителството: за изграждане на пътища, за производство на асфалт, бетон, цимент, гасена и негасена вар. Използва се още като облицовъчен материал за сгради, като суровина за получаване на сода и като тор в селското стопанство.

Известни са множество находища на варовик в Р. България. Находище „Козяк“ е едно от най-характерните за бранша. То се разработва в продължение на над 40 години и е с доказани качествени характеристики.

Общи сведения за находище „Козяк“

Находището е разположено на 30 км северозападно от София и на 2,5 км западно от град Сливница, на хълм с площ около 1 500 декара, в които се разкриват оксфорд-кимериджски варовици. Този район принадлежи към подножната част на Софийската котловина и се характеризира като слабо хълмист със слаборазвита повърхностна речна мрежа. Има отделни, голи и каменисти възвишения, които са изградени от триаски, юрски и долно

кредитни теригени и карбонатни седименти, от които важни са ридовете Козяк, Центъра и Градище. Възвишение „Козяк“ има контрастен изглед, чието относително превишение от съседните му релефни форми е 145 м, а абсолютната височина над морското ниво е 765 м.

Находище „Козяк“ е изградено от еднородни варовици на горния оксфорд, кимериджа и титона, които тук трудно могат да бъдат разграничени, освен фаунистично. Посоката им на разпространение е под ъгъл $120^\circ - 140^\circ$, а западането на пластовете е към югозапад под ъгъл около 30° .

Варовиците са плътни, здрави, с мидест лом, по-рядко са с неравен лом със светлосив до сиво бял цвят. На места варовиците са процепени с тънки калцитни жилки с дебелина 1 мм и дължина до няколко сантиметра, рядко до няколко метра. Жилките са неправилно извити или разклонени.

Сравнителен анализ между две инсталации за преработка на варовик, добит в кариера „Козяк“

Преработката на добития в кариера „Козяк“ варовик в периода 2008 – 2015 г. е била извършвана с помощта на трошачно – сортировъчна инсталация I (Схема 1), а в края на 2015 г., с цел увеличаване на добива и количеството



Фиг. 1. Местоположение на кариера „Козяк“

преработен материал, е била изградена Инсталация II (Схема 2). Представен е сравнителен анализ на тяхната дейност и ефективност по няколко параметъра с цел установяване на предимствата и недостатъците им за преработка на добития в кариерата инертен материал и изпълнение на заложените от концесионера в концесионния договор прогнозни количества добит и преработен варовик.

Схема 1

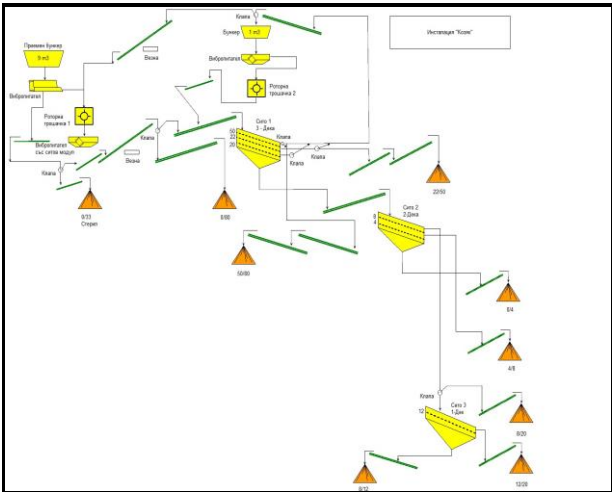
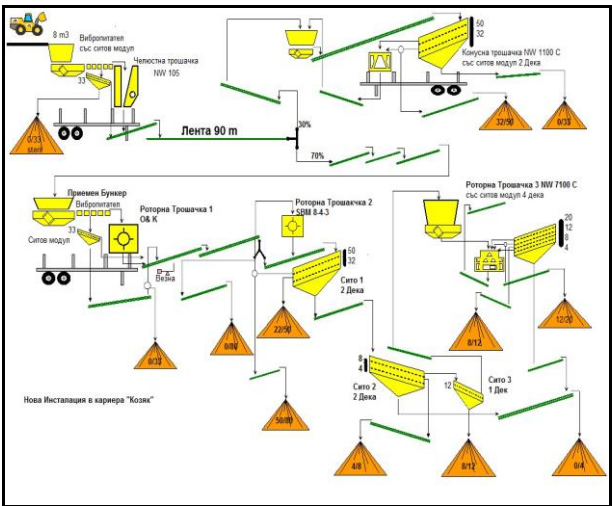


Схема 2



Анализ на база на количество произведен материал

Средно на месец количеството произведен инертен материал с инсталация I е 23 386 тона, докато при работа и с инсталация II това количество достига 33 141 тона. Това означава, че с изграждането на инсталация II и въвеждането ѝ в експлоатация, средната месечна производителност се е повишила с около 30% (Графика 1).

Сравнителният анализ е направен на базата на общо произведено количество материал за 12-часов работен ден като е важно да бъде уточнено, че преди да бъде изградена инсталация II, при която работният ден е 12 часа и включва само една работна смяна, работата с инсталация I се е осъществявала при 24-часов работен ден на две работни смени, в резултат на което и общото месечно количество произведен материал е бил повече от това, което в момента се получава след преработка с инсталация II. С цел да бъде направен адекватно сравнителният анализ между двете инсталации на базата на тяхната производителност, представените данни са приравнени към 12-часов работен ден.

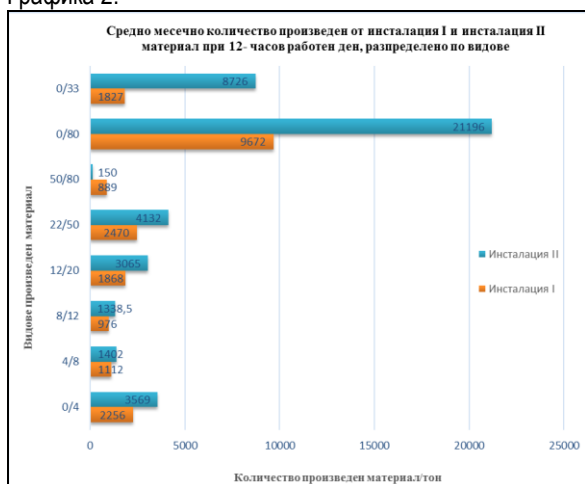
Графика 1.



При сравнение между инсталация I и инсталация II на база месечен добив на инертен материал, разпределен по фракции, не може да бъде направен конкретен извод коя инсталация е по-продуктивна, тъй като месечното количество, произведено от всеки вид материал, се определя от пазарното търсене. И все пак на Графика № 2 може да се види, че при инсталация II произведеното количество от фракциите и материалите за обратен насип за 12-часов работен ден е по-голямо от това, получено при работа с инсталация I.

Изключение прави фракцията 50/80, чието месечно количество е по-малко от това, произведено с първата инсталация, но това се дължи на факта, че за анализирания период на работа на инсталация II, пазарното търсене на тази фракция е било ниско и нейното производство е било значително намалено.

Графика 2.

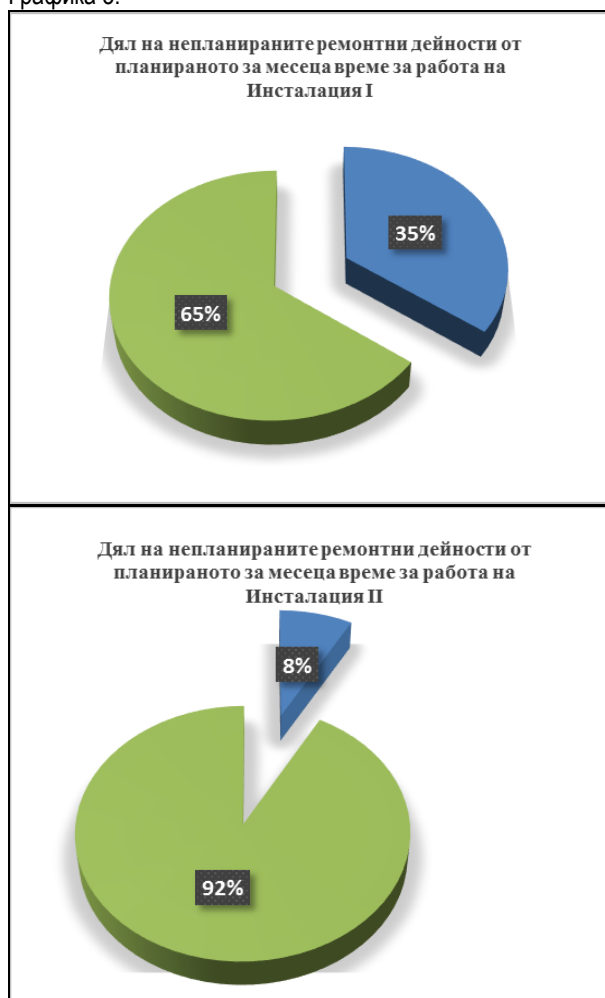


Анализ на база на време за извънредни ремонтни дейности

В кариера „Козяк“ ежесечно, на базата на пазарното търсене, се планира добивът на инертен материал и количеството продукция. Във връзка с това се съставя месечен работен план на инсталацията и се определя таргетната ѝ продуктивност. Внимателно се планират необходимите ремонтни дейности и се залага време за тяхното изпълнение. Въпреки това се случва в процеса на работа на инсталацията да възникнат непредвидени повреди и да се наложи непланирано спиране на производствената дейност. На Графика №3 е показан дялът на непланираните месечни ремонтни дейности при инсталация I и инсталация II.

При първа инсталация тези ремонтни дейности заемат около 35% от планираното за месеца време за работа на инсталацията, което означава, че средно инсталация I произвежда около 65% от заложеното в производствения план количество продукция. Що се отнася до втора инсталация, дялът на непланираните ремонтни дейности е значително по-нисък – средно 8 % и следователно инсталация II в 92% от планираното за месеца време за работа и производство, е в активен работен режим. По-малкият дял на непланираните ремонтни дейности при инсталация II се дължи на това, че първичното трошене на въведената в инсталацията взривена скална маса се осъществява с челюстна трошачка за разлика от първа инсталация, при която тази функция се изпълнява от роторна трошачка. Предимството на използването на челюстна трошачка за първично трошене се изразява в това, че при натрошаването на добитата скална маса, съдържаща разнородни по размер зърна, по-големите скални късове не възпрепятстват работата на трошачката, докато при роторната такава, при въвеждане в нея на по-едра скална маса, често се случва да се отхлаят клиновете, фиксиращи чуковете на ротора или да се скъсат болтовете на отбойните плочи. Това блокира работата на трошачката и е необходимо спиране дейността на инсталацията до отстраняване на техническия проблем.

Графика 3.



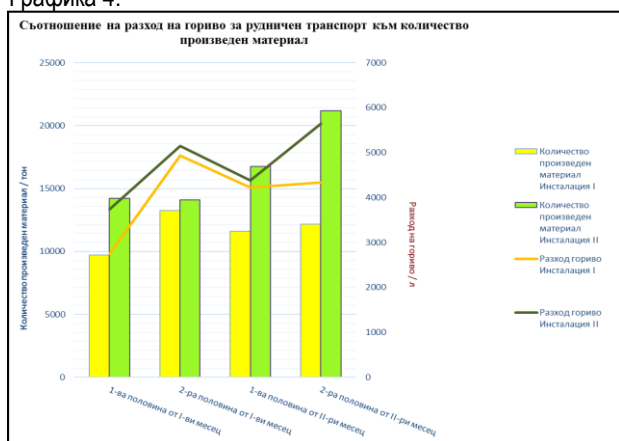
- Дял на производствена дейност на инсталацията, %
- Дял на непланирани ремонтни дейности, %

Анализ на база на разход на гориво за рудничен транспорт, свързан с процеса на преработка на добития варовик

С изграждането на инсталация II се цели както повишаване количеството преработен материал, добит в кариера „Козяк“, така и намаляване на разходите, свързани с производствения процес. При проектирането на инсталацията е предвидено намаляване на транспортното разстояние от забоя до ТСИ посредством изграждане на система от транспортни ленти. Това предполага и по-малко разход на гориво за рудничен транспорт и по-малка амортизация на машините, осъществяващи преноса на добитата скална маса до инсталацията за преработка. На Графика №4 се визуализира съотношението на разхода на гориво за рудничен транспорт към количеството произведен материал съответно за първа и втора инсталации. Анализът обхваща два календарни месеца, като данните са представени в четири групи: първата включва данни от първата половина на първия месец, втората група – данни от втората половина на първия месец, третата група – данни от първата половина на втория месец, а четвъртата – данни от втората половина на втория месец. И тук сравнителният анализ е направен на

базата разход на гориво и количество получен инертен материал за 12-часов работен ден.

Графика 4.



С изграждането на Инсталация II е намалено транспортното разстояние, което челните товари изминават при обслужване дейността на инсталацията, съответно е намален и разхода на гориво на базата на увеличено в сравнение с инсталация I общо количество преработен материал.

При сравняване на данните, визуализирани на графиката, може да бъде заключено, че в сравнение с инсталация I разходът на гориво при втората инсталация е намален, а количеството получен при преработката материал се е увеличило. Следователно с изграждането на инсталация II е постигнато повишаване на продукцията и същевременно намаляване на разходите за рудичен транспорт както е било предвидено да се случи при проектирането ѝ.

Обобщение

На базата на представения по-горе сравнителен анализ между инсталация I и инсталация II, могат да бъдат направени следните изводи:

1. С изграждането на инсталация II се повишава общото месечно количество произведен материал, добит в кариера „Козяк“ в сравнение с това, получено при работа с инсталация I, т.е. продуктивността на втора инсталация е по-висока от тази на инсталация първа.

2. Делът на непланираните ремонтни дейности при първа инсталация е значително по-висок от този при инсталация II, следователно и времето, в което инсталация I не работи докато бъде отстранена повреда, е повече, а количеството продукция – по-малко. Това означава, че инсталация II осигурява възможност за повишаване дяла на активно производство на материал и намаляване на този на непредви-

дените ремонтни дейности, и съответно непланирано спиране работата на инсталацията.

3. Благодарение на системата от транспортни ленти при инсталация II, е намалено разстоянието за рудичен транспорт, амортизацията на машините, които го осъществяват и следователно разхода за гориво и поддръжка на челните товари. От друга страна, както вече бе посочено в първия извод, производителността на втората инсталация е по-висока, което определя едно от предимствата на приложение на инсталация II пред инсталация I за преработка на добития варовик.

Заключение

След направения подробен анализ на дейността на инсталация I и инсталация II за преработка на добития в кариера „Козяк“ варовик и представяне на сравнителни графики, охарактеризиращи предимствата и недостатъците на едната инсталация пред другата, може да бъде направено следното заключение: с изграждането на инсталация II е повишено производството на фракции и материал за обратен насип, както и е подоброено качеството на получения материал, намалени са разходите, свързани с преработката на скална маса и времето, в което инсталацията не работи поради възникнали аварии. Следователно използването на тази инсталация значително е оптимизирало процеса на преработка на добития варовик и така ясно изпъкна преимуществото на инсталация II пред инсталация I.

В същото време е важно да бъде уточнено, че понастоящем изграждането на инсталация II не е завършено напълно, предстои да бъдат направени допълнителни подобрения, които ще доведат до увеличаване на производителността на инсталацията с още няколко процента. Очакванията са след пълното завършване на инсталация II значително да бъде повишено качеството, както на етапите на преработка на добития варовик в кариера „Козяк“, така и на крайната продукция.

Литература

- Димитър Стоянов, *Процеси при открития добив на полезни изкопаеми*, София, 2002
- Димитър Стоянов, *Технология на открития добив на полезни изкопаеми*, София, 2002
- Джобов И. Копрев И., *Ръководство за упражнения по процеси при открития добив на полезни изкопаеми*, София, 2014.

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

ПРОХОДИМОСТ НА РУДНИЧЕН САМОСВАЛ ПРЕЗ ТЕХНОЛОГИЧЕН ПЪТ СЪС СТРАНИЧЕН НАКЛОН

Стефан Пулев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София

РЕЗЮМЕ. В настоящата работа се разглежда движението на рудничен самосвал по праволинеен път с напречен наклон. Използва се едномасов динамичен модел с една сепен на свобода. За обобщена координата е избран ъгълът на завъртане около надлъжната ос на самосвала, минаваща през центъра на тежестта. Диференциалното уравнение на напречните ъглови трептения е съставено и решено аналитично. Приема се, че страничното преобръщане настъпва, когато нормалната реакция на пътя върху горните колела стане равна на нула. Определени са критичните стойности на напречния наклон на пътя, при който е възможно странично преобръщане.

ROADABILITY OF A MINING DUMPER TRUCK ON ROADS WITH TRANSVERSE SLOPE

Stefan Pulev

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia

ABSTRACT. This work investigates the motion of a mining dumper truck on a straight road with a significant transverse slope. A one-mass dynamic model with one degree of freedom is used. The angle around the longitudinal axis that passes through the truck's centre of mass is chosen as a generalised coordinate. The differential equation of the transverse angular vibrations is derived and solved analytically. It is assumed that a side overturn happens when the normal force of the road on the upper set of wheels reaches zero. The critical values of the road's transverse slope that may lead to a side overturn are calculated.

Увод

Проходимостта е експлоатационно свойство на автомобилите, изразяващо се в способността им да се движат при влошени пътни условия. Поради множество обективни и субективни причини технологичните пътища, по които се движат рудничните самосвали, са изпълнени с неравности, наклони, препятствия, хлъзгави и податливи участъци. При тези условия загубата на проходимост може да бъде пълна или частична, т.е. движението може да бъде напълно преустановено или да продължи с намалена скорост (производителност).

Настоящата работа си поставя за цел изучаването на условията за загуба на устойчивост на рудничния самосвал при преминаване по праволинеен хоризонтален път със страничен наклон, изразяваща се в странично преобръщане. Целта е определянето на критичния ъгъл на наклона, при който се наблюдава загуба на проходимост.

Динамичен модел

Разглеждаме движение на рудничен самосвал по праволинеен хоризонтален участък от пътя, характеризиращ се със страничен наклон α (фиг. 1). Скоростта е постоянна и липсват инерционни сили в надлъжно направление.

Поради сложността на изследваните явления се налага да се изключат несъществените фактори. Ето защо в началото се въвеждат следните допускания:

1. Пътят е без микрограпавини и надлъжни наклони.
2. Рудничния самосвал се движи с постоянна скорост v по праволинеен път със страничен наклон.
3. Извършват се само напречни ъглови трептения. Пренебрегват се вертикалните и надлъжните ъглови трептения.
4. Съществува симетрия в конструкцията между лявата и дясната страна спрямо надлъжната равнина, минаваща през центъра на тежестта на самосвала.
5. Колелата запазват сцеплението си с опорната повърхност и отсъства странично плъзгане, което би довело до излизане на рудничния самосвал от пътя.

Направени са следните означения:

φ - обобщена координата (напречно завъртане на рамата на самосвала около надлъжната ос, минаваща през центъра на тежестта);

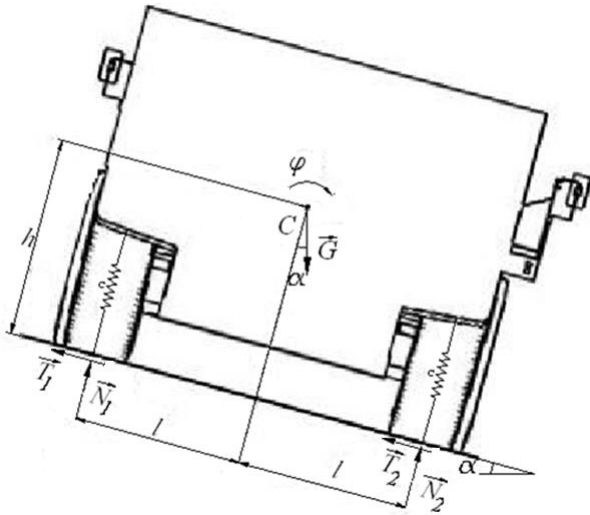
I - инерционен момент на автомобила спрямо надлъжната ос, минаваща през центъра на тежестта;
 m - маса на самосвала, заедно с транспортирания товар;
 c - приведен коефициент на еластичност на лявото или дясното окачване;

N_1, N_2 – нормална реакция на пътя съответно върху левите и десните колела;

T_1, T_2 – тангенциална реакция на пътя съответно върху левите и десните колела;

h – височина на центъра на тежестта на самосвала;

$2l$ – разстояние между левите и десните колела.



Фиг. 1. Динамичен модел

Кинетичната енергия на трептящата система е функция на обобщените скорости и има вида:

$$T = \frac{mv^2}{2} + \frac{I\dot{\varphi}^2}{2}.$$

Потенциалната енергия на системата се поражда от двете пружини и е

$$\Pi = c(l\varphi)^2.$$

Статичната деформация на лявото и дясното окачване в положението на статично равновесие е съответно $\delta_{1,0}$ и $\delta_{2,0}$. За да има равновесие в зоната на контакт на колелата с пътя трябва нормалните реакции да са равни по големина на еластичните сили в пружините, т.е.

$$N_{1,0} = c\delta_{1,0}, \quad N_{2,0} = c\delta_{2,0}.$$

От условията за статично равновесие на рудничния самосвал могат да се изведат равенствата:

$$N_{1,0} = \frac{l.m.g.\cos\alpha - h.m.g.\sin\alpha}{2l}$$

$$N_{2,0} = \frac{l.m.g.\cos\alpha + h.m.g.\sin\alpha}{2l}.$$

За динамичните нормални опорни реакции са в сила формулите:

$$N_1 = c(\delta_{1,0} - l\varphi) = N_{1,0} - c.l.\varphi = \frac{l.m.g.\cos\alpha - h.m.g.\sin\alpha}{2l} - c.l.\varphi, \quad (1)$$

$$N_2 = c(\delta_{2,0} + l\varphi) = N_{2,0} + c.l.\varphi = \frac{l.m.g.\cos\alpha + h.m.g.\sin\alpha}{2l} + c.l.\varphi \quad (2)$$

При допира на колелата с пътя възникват и тангенциални реакции T_1 и T_2 , чиито посоки са противоположни на посоката на възможното странично преместване на рудничния самосвал върху пътя.

За да има равновесие трябва да е изпълнено условието

$$T_1 + T_2 = m.g.\sin\alpha.$$

Силите от двете страни на последното равенство образуват двоица с момент

$$M = h.m.g.\sin\alpha,$$

който е обобщеният момент по направление на обобщената координата.

Използвайки уравнението на Лагранж от II ред

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}} - \frac{\partial T}{\partial \varphi} = - \frac{\partial \Pi}{\partial \varphi} + M$$

получаваме диференциалното уравнение, описващо напречните ъглови трептения на самосвала около центъра му на тежестта

$$\ddot{\varphi} + \frac{2c.l^2}{I}.\varphi = \frac{h.m.g.\sin\alpha}{I}.$$

Това е нехомогенно диференциално уравнение от II ред с постоянни коефициенти, чието решение сума от решението на съответстващото му хомогенното уравнение и един частен интеграл. Решението на хомогенното уравнение е

$$\varphi_0 = C_1 \cos \sqrt{\frac{2cl^2}{I}}t + C_2 \sin \sqrt{\frac{2cl^2}{I}}t,$$

където C_1 и C_2 са интеграционни константи. Търсим и едно частно решение от вида

$$\eta = A, \quad \dot{\eta} = \ddot{\eta} = 0.$$

След заместване на η в диференциалното уравнение получаваме

$$A = \frac{h.m.g.\sin\alpha}{2cl^2}.$$

Общият интеграл на диференциалното уравнение е

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_0 + \eta = \\ &= C_1 \cos \sqrt{\frac{2cl^2}{I}} t + C_2 \sin \sqrt{\frac{2cl^2}{I}} t + \frac{h.m.g.\sin\alpha}{2cl^2} \end{aligned}$$

При нулеви начални условия намираме, че интеграционните константи се пресмятат по следния начин:

$$C_1 = -\frac{h.m.g.\sin\alpha}{2cl^2} \text{ и } C_2 = 0.$$

Следователно законът за напречните ъгли трептения има вида:

$$\varphi = \frac{h.m.g.\sin\alpha}{2cl^2} \left(1 - \cos \sqrt{\frac{2cl^2}{I}} t \right).$$

Известно е, че

$$-1 \leq \cos l \cdot \sqrt{\frac{2c}{I}} \cdot t \leq 1$$

Тогава най-голямата стойност на обобщената координата ще се получи, когато

$$\cos l \cdot \sqrt{\frac{2c}{I}} \cdot t = -1 \Rightarrow 1 - \cos \sqrt{\frac{2cl^2}{I}} t = 2$$

и ще има следния вид:

$$\varphi_{\max} = \frac{h.m.g.\sin\alpha}{cl^2}. \quad (3)$$

Странично преобръщане надясно може да настъпи, когато масата на самосвала е отклонена максимално надясно и нормалната реакция на пътя върху левите колела стане равна на нула. Тези условия могат да се изразят по следния начин:

$$\varphi = \varphi_{\max} \text{ и } N_1 \leq 0.$$

От горните условия и от (1) и (4) се получава следното неравенство за определяне на ъгъла, при който настъпва страничното преобръщане:

$$\frac{l.m.g.\cos\alpha - h.m.g.\sin\alpha}{2l} - c.l.\varphi_{\max} \leq 0$$

$$\frac{l.m.g.\cos\alpha - h.m.g.\sin\alpha}{2l} - \frac{h.m.g.\sin\alpha}{l} \leq 0$$

$$l.m.g.\cos\alpha - 3h.m.g.\sin\alpha \leq 0$$

$$\operatorname{tg}\alpha \geq \frac{l}{3h}$$

Най-малкият ъгъл, който удовлетворява горното неравенство се означава с $\alpha_{кр}$ и представлява критичния страничен наклон. Той се пресмята по формулата

$$\alpha_{кр} = \arctg\left(\frac{l}{3h}\right). \quad (4)$$

Интересно е да се сравни резултата за $\alpha_{кр}$ по формула (4) с критичния наклон $\alpha_{кр}^I$, получен без отчитане на напречните трептения на рудничния самосвал. По чисто геометрични съображения се получава зависимостта

$$\alpha_{кр}^I = \arctg\left(\frac{l}{h}\right) \quad (5)$$

Сравнението на формули (4) и (5) показва, че тангенса на критичния ъгъл при неотчитане на напречните трептения е три пъти по-голям от този, получен с отчитане на трептенията на самосвала.

Изводи

Използвайки изведената формула (4) ще пресметнем стойността на критичния ъгъл, при който е възможно странично преобръщане, за рудничен самосвал БЕЛАЗ 75131. При стойности на параметрите $h = 5 \text{ m}$ и $l = 2,55 \text{ m}$ се получава $\alpha_{кр} = 9,65^\circ$. Поради неотчитане влиянието на пътните неравности и други случайни фактори, от съображения за по-голяма сигурност можем да препоръчаме максималните странични наклони за този модел руднични самосвали да не превишават $9,5^\circ$.

Ако се приложи зависимост (5) за същия самосвал се получава $\alpha_{кр}^I = 27^\circ$. Разликата между стойностите на $\alpha_{кр}$ и $\alpha_{кр}^I$ е много голяма и доказва предимствата и значението на изведената формула (4).

Получените резултати могат да послужат в работата на техническия персонал, зает с експлоатацията на рудничните самосвали и с поддръжката на технологичните пътища в откритите рудници за недопускане на производствени аварии и повишаване проходимостта на използваните транспортни средства.

Литература

- Агейкин Я.С. Проходимость автомобилей. М.: Машиностроение, 1981, 232 с.
 Карьерные самосвалы БЕЛАЗ-75131, БЕЛАЗ-75132. Руководство по эксплуатации 7513-3902015 РЭ. ПО "Белорусский автомобильный завод", 2004 г.
 Пулев Ст. Н. Трептения на рудничния самосвал. Издателска къща на МГУ „Св. Иван Рилски“, София 2012.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ НА МЕТОДА НА КРАЙНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ УСТОЙЧИВОСТТА НА БОРДОВЕТЕ НА ОТКРИТИ РУДНИЦИ ФУ ШУН (КИТАЙ) И МАРИЦА-ИЗТОК (БЪЛГАРИЯ)

Ксиаолинг Ли-Щерева

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, lixiaoling@abv.bg

РЕЗЮМЕ: Методът на крайните елементи (МКЕ) е числен метод, който възниква и се развива бурно, заедно с появата и развитието на компютрите. Методът е подходящ за изследване състоянието и прогнозиране поведението на скалния масив и в случаите, когато други методи, например аналитични, са неприложими. Първоначално МКЕ се прилага за решаване на линейната задача на теория на еластичността, но много скоро са конструирани три итеративни подхода за решаване на физически нелинейни задачи. Такива са задачите за изследване на напрегнатото и деформирано състояние на слаби скали. Тук се разисква приложението на МКЕ за изследване устойчивостта на бордовете на открити рудници Фу Шун и Марица – изток, изградени предимно от глинести разновидности. Получените резултати и направеният анализ са в съгласие с тези, получени посредством традиционните методи, широко прилагани в нашата практика и сега. Допълнителната информация, получена по МКЕ, във всяка точка от скалния масив позволява да се получи по-пълна представа за напрегнатото и деформирано състояние на бордовете и следователно за тяхната устойчивост.

Ключови думи: Метод на крайните елементи (МКЕ), устойчивост на бордовете

APPLICATION OF THE FINITE ELEMENTS FOR TESTING THE SLOPE STABILITY OF FU SHUN (CHINA) AND MARITZA-IZTOK OPEN PITS (BULGARIA)

Xiaoling Li-Shtereva

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

ABSTRACT: The Finite Element Method (FEM) is a numerical method that appeared and has developed rapidly with the emergence and evolution of computers. The method is suitable for studying the condition and predicting the behavior of rock mass and is used where other methods, such as analytical ones are inapplicable. Initially, FEM was applied to solve the problem of linear elasticity theory but very soon three iterative approaches for solving nonlinear physical tasks were developed. Such are the tasks for the study of the stress and strain state of weak rocks. This paper discusses the application of FEM for slope stability analysis of Fu Shun and Maritsa-Iztok open pits built mostly of clay varieties. The results obtained and the analyses are consistent with those obtained by traditional methods which are widely used in our current practice. Additional information obtained by FEM at each point of the rock mass allows gaining a full picture of the stress and strain state of the slopes and their stability.

Keywords: Finite element method (FEM), slope stability

Въведение

Методът на крайните елементи (МКЕ) е подходящ за изследване състоянието и прогнозиране поведението на скалния масив и в случаите, когато други методи, например аналитични, са неприложими. Първоначално МКЕ се прилага за решаване на линейната задача на теория на еластичността, но много скоро са конструирани три итеративни подхода за решаване на физически нелинейни задачи. Такива са задачите за изследване на напрегнатото и деформирано състояние на слаби скали. Тук се разисква приложението на МКЕ за изследване устойчивостта на бордовете на открити рудници Фу Шун и Марица – изток, изградени предимно от глинести разновидности. Получените резултати и направеният анализ са в съгласие с тези, получени посредством традиционните методи, широко прилагани в нашата практика и сега. Допълнителната информация, получена по МКЕ, във всяка

точка от скалния масив позволява да се получи по-пълна представа за напрегнатото и деформирано състояние на бордовете и следователно за тяхната устойчивост.

Основни положения на метода на крайните елементи (МКЕ)

Характерна особеност на МКЕ е, че непрекъснатата среда се разглежда като съставена от краен брой отделни елементи. Естествено, всяко непрекъснато тяло, разделено на елементи, би притежавало значителна податливост, което ще доведе до съществени грешки при определяне на напреженията и деформациите. Затова се въвеждат определени принципи и предпоставки, които позволяват при дискретизация на средата, решението на задачата да бъде с приемлива за практиката точност.

За извеждане на основното уравнение на Метода на крайните елементи, тялото е разделено на краен брой елементи с еднаква форма (например тетраедри). Ако е необходимо, тялото може да бъде разделено на елементи с различна форма, което усложнява изчислителната работа, но води до повишаване на точността на решението.

Приема се, че всички действащи сили са приложени във върховете на елементите.

Потенциалната енергия на деформациите може да се представи като функция от втора степен на неизвестните $u_i, v_i, w_i, i = 1, 2, \dots, n$:

$$U_{(u,v,w)} = \frac{1}{2} \sum_i^n [\alpha_i u_i^2 + \beta_i v_i^2 + \gamma_i w_i^2 + 2(\delta_i u_i v_i + \tau_i u_i w_i + \xi_i v_i w_i)]. \quad (1)$$

Неизвестните коефициенти $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \delta_i, \tau_i, \xi_i$ се определят в зависимост от деформационните показатели на средата и координатите на върховете на елементите.

Аналогично, работата на външните сили ще се изрази така

$$A_{(Q,P)} = \sum_i^n [(F_x)_i u_i + (F_y)_i v_i + (F_z)_i w_i], \quad (2)$$

където $(F_x)_i, (F_y)_i, (F_z)_i, i = 1, 2, \dots, n$ са координатите на силите, приложени във върховете на елементите.

Съгласно вариационния принцип, за да се намери минимумът на общата потенциална енергия на системата в пространството от избраните базисни функции, е необходимо производните да се приравнят на нула, т. е.

$$\frac{\partial W}{\partial u_i} = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial v_i} = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial w_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (3)$$

След диференцирането се получава системата линейни (алгебрични) уравнения

$$\begin{cases} 0u_i + \dots + \alpha_i u_i + \dots + 0u_n + 0v_i + \dots + \delta_i v_i + \dots + 0v_n + 0w_i + \dots + \xi_i w_i + \dots + 0w_n = (F_x)_i \\ 0u_i + \dots + \delta_i u_i + \dots + 0u_n + 0v_i + \dots + \beta_i v_i + \dots + 0v_n + 0w_i + \dots + \tau_i w_i + \dots + 0w_n = (F_y)_i \\ 0u_i + \dots + \xi_i u_i + \dots + 0u_n + 0v_i + \dots + \tau_i v_i + \dots + 0v_n + 0w_i + \dots + \gamma_i w_i + \dots + 0w_n = (F_z)_i \end{cases} \\ i = 1, 2, \dots, n$$

Тази система в матричен вид се записва така

$$[K]\{u\} = \{F\}. \quad (4)$$

Полученото равенство (4) представлява основното матрично уравнение на метода на крайните елементи.

При нелинейна зависимост между напрежения и деформации се говори за физически нелинейна задача. В механиката на твърдото тяло такива се явяват задачи от пластичност, пълзене и други сложни реологични явления,

които са налице и при глините от Източно-маришкия басейн. В много случаи тези задачи могат да се изследват без да се изменя тяхната постановка, т.е. на основа на същите вариационни принципи, както и линейните задачи.

Задачата на линейната теория на еластичността в премествания винаги се свежда до решаване на системата уравнения (4). При извода ѝ бе използван законът за линейна еластичност (обобщен закон на Хук) във вида

$$\{\sigma\} = [D](\{\xi\} - \{\xi_0\}) + \{\sigma_0\}. \quad (5)$$

Тук $\{\xi\}$ са деформациите, $\{\sigma\}$ са напреженията, $[D]$ е матрицата на еластичните константи, $\{\xi_0\}$ са началните деформации, $\{\sigma_0\}$ са началните напрежения.

При решаване на задачи при малки деформации, в които се използват други, възможно и нелинейни определящи уравнения, следва да се измени само равенство (5). Новата зависимост може да се запише във вида

$$F(\{\sigma\}, \{\varepsilon\}) = 0 \quad (6)$$

при едни и същи стойности на напреженията и деформациите. Полученото решение ще бъде търсеното.

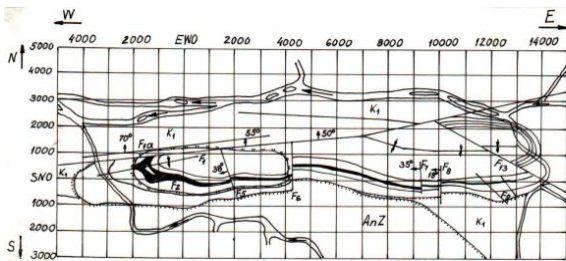
Очевидно, че при решаването е целесъобразно да се използват итерационни методи. Ако при итерациите се избере да се променя матрицата $[D]$, то се достига до известния метод на променливата коравина (променливите параметри). Ако се подбира подходящо $\{\varepsilon_0\}$ или $\{\sigma_0\}$, то съответните наименования са метод на началните деформации или на началните напрежения.

Методът на крайните елементи МКЕ (FEM) е популярен и утвърден метод. Използва се от 1967 г. за оценяване на напрегнатото и деформирано състояние на масива, а в момента е един от най-широко използваните методи.

В представената работа за обясняване на механизма на деформиране се използват компютърни програми за напрегнато състояние на масива. Компютърните програми са адаптирани към специфичните условия на Марица-Изток. Получените резултати ще бъдат сравнени с данните за напрегнатото състояние на китайския открит рудник „Фу-Шун“. Въз основа на тях ще се интерпретира напрегнатото и деформируемо състояние на борда.

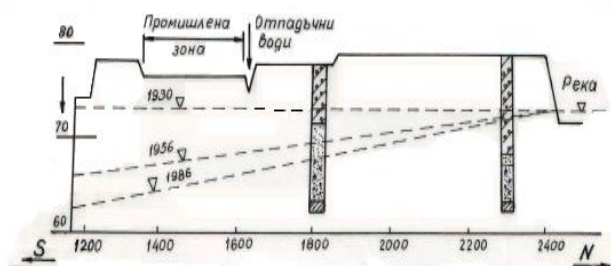
Приложение на МКЕ на Рудник „Фу-Шун“

Откритият рудник „Фу-Шун“ се намира в североизточен Китай, район Лео Дун. Рудникът е разработен в плато с максимална кота 130 m. Експлоатират се възлища в западната част на платото с кота 80 m. Експлоатацията на рудника започва през 1914 г. До настоящия момент е получен голям изкоп с дължина 6.60 m, ширина 2.20 m (фиг. 1) и дълбочина 400 m. Ъгълът на генералния откос е 25 – 28°, а височината на стъпалата е 10 – 20 m.



Фиг. 1. Геоложка карта на открития въглищен рудник "Фу Шун"

В литоложко отношение надвъглищният комплекс е изграден главно от тънкослойни глинести седименти с циментационни структурни връзки (алевролити), които алтернират с меки глинести прослойки с ниски якостни свойства. Дебелината на тази част от комплекса е 420 m. Под тези литоложки разновидности се установяват глини с въглищни включения с дебелина около 116 m. Продуктивната част на въглищния комплекс е 55 m. В подвъглищния комплекс се установяват единични въглищни пластове, които се експлоатират частично. Целият подвъглищен комплекс представлява редуване на пясъчници и мергели с различна дебелина и различно статиграфско положение. Той има сумарна дебелина около 320 m. Описаните комплекси са с терциерна възраст. Подложката на терциерния басейн е представена от кредни пясъчници и кварцити с неясно изменяща се дебелина. Литоложката колонка завършва с палеозойски андезити. Целият район е засегнат от активна тектонска дейност, която обхваща както старите формации, така и терциерните отложения. Съществуват разсеци, които имат главно направление запад – изток и пресичат целия терциерен басейн. Второстепенните тектонски нарушения са коси на басейна (северозапад – югоизток). По разгледаните тектонски структури в подножието на платото са се формирали реки, които запазват общото направление на двете системи. В терциерния масив е формиран водоносен хоризонт от пукнатинни води, който се подхранва от инфилтрация на атмосферни води и от река Хун – Хъ (на север от платото). В резултат от дренерането на открития рудник и изграждането на водопонизителни системи е установено от наблюденията, че нивото на подземните води се понижава: от 1930 г. до 1956 г. с около 8-9 m, а от 1956 г. до 1986 г. с около 3-4 m (фиг. 2). Наличието на тези води, независимо, че е понижено нивото, играе неблагоприятна роля за устойчивостта на откосите и стъпалата в открития рудник.

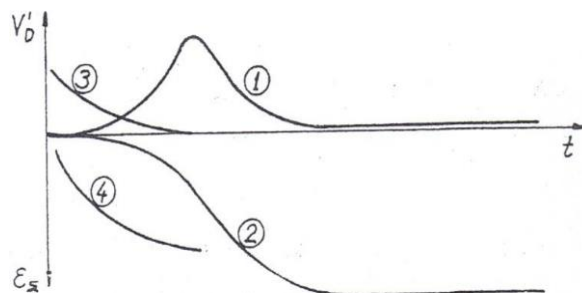


Фиг. 2. Изменение на повърхността на подземните води - северен борт W200

Устойчивостта на откосите на работните бордове на рудника и настъпилите впоследствие редица деформационни процеси представляват много голям интерес не само за експлоатацията на въглищата и сигурността на хората и машините в рудника, но и за запазване стабилността на няколко предприятия и жилищни блокове, построени на платото в съседство с открития рудник. Разширяването и задълбаването на рудника, от една страна, и разширяването по територия на заводите, от друга страна, доведе до големи деформации върху съоръженията (сгради, далекопроводи и др.), които завършиха с разрушения. Сложността на проблема се задълбочава от наличието на активни сеизмични процеси в района.

Различното положение на въглищния пласт в терциерния комплекс се обуславя от процесите на огъване и разсядане. При тези условия се е наложило, поради различните дълбочини на въглищата, експлоатацията да се извършва в открития рудник и в участъци с подземен начин на изземване в източната и западната части на рудника. Настъпилите деформации наложиха да се закрият подземните участъци. За стабилизация на бордовете в открития рудник се работеше с подсибяване на бордовете с откритата и изграждане на вътрешни насипища.

Извършените геодезични наблюдения върху повърхността отчитат съвместното влияние на подземния и открития рудници за развитие на деформациите във времето. Те отговарят на следния модел: скоростта на деформация е по-голяма в подземния рудник (фиг. 3, крива 1) отколкото в открития (фиг. 3, крива 3). Аналогично е развитието на сумарните деформации, представено на фиг. 3, крива 2 (в подземния рудник) и крива 4 (в открития рудник).



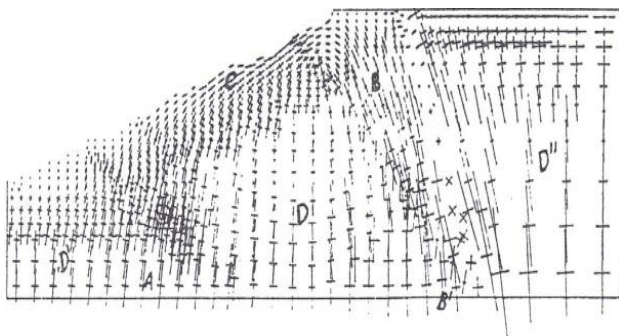
Фиг. 3. Зависимост на деформациите от времето в подземен и открит рудник

За да се обясни развитието на деформационния процес в подземния и открития рудник, както и съвместното влияние на деформациите от двата рудника върху земната повърхност, беше съставена компютърна програма по метода на крайните елементи. В програмата могат да се вкарват следните показатели: E - модул на еластичност, модул на Юнг; m - коефициент на Поасон; γ - обемна плътност; c - кохезия; F - ъгъл на вътрешно триене и S_{on} - якост на опън (таблица. 1). От друга страна, всички параметри характеризират литоложките разновидности в дълбочина на масива.

Таблица 1. Показатели на литоложките разновидности на рудник "Фу Шун"

Показатели Литолошко описание	Модул на еластичност E, МПа	Коефициент на Поасон μ	Обемно тегло γ , MN/M ³	Кохезия C, МПа	Ъгъл на вътрешно триене F°	Якост на опън σ_{on} , МПа
1. Пясъчници и варовици	5000	0.2	0.028	0.037	35.5	6
2. Въглища	1200	0.2	0.015	0.0289	34.72	1
3. Алевролити (тъкослоисти структурирани глини с цемент. връзки)	1700	0.2	0.021	0.2	33.13	3
4. Синьозелени глини с циментационни връзки	1240	0.24	0.023	0.05	27.0	2
5. Скални разновидности в разседна зона(със структурни дефекти)	600	0.35	0.019	0.03	18	0.1
6. Гранито-гнайси	10000	0.2	0.029	0.2	39	10
7. Пясъчници с глинесто-варовита спойка	5000	0.2	0.023	0.02	22	2

Получените резултати при използването на компютърната програма по отношение на б₁ и б₃ дават възможност да се установи следното (фиг. 4):



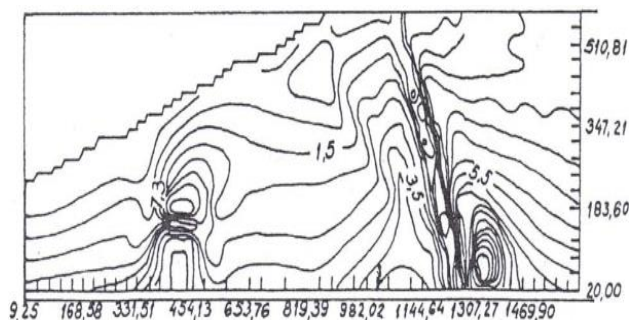
Фиг. 4. Разпределение на напрегнатото състояние след подземната разработка-W200

- Най-голямо влияние върху напрегнатото състояние на масива има в зоната на подземния рудник (зона А).

- Наличието на първа разседна зона F₁ (по-близо до откоса) е свързано с нарастване на напрегнатото състояние в дълбочина (зони В и В') при работа на двата рудника.

- Напрегнатото състояние в откоса се изменя от повърхността в дълбочина към потенциалната хлъзгателна повърхнина. Това изменение дава възможност да се очертае формата и мястото на потенциалната хлъзгателна повърхнина, от една страна, и от друга, да се установи вторичното влияние на подземния рудник и разседната зона F₁ върху хлъзгателната повърхнина.

Ясна представа за описаните по-горе процеси на напрегнатото състояние в масива се получава от изолините на напреженията (фиг. 5). На посочената фигура е дадено напрежението σ_{max} в дълбочина около подземния рудник и в зоната на главния разсед F₁. Вижда се, че в ненарушената част на масива (фиг. 4, зони D, D', D'') разпределението на максималното сръзващо напрежение σ_{max} (фиг. 5) е сравнително равномерно и влиянието на открития рудник не е много голямо.



Фиг.5. Изолинии на напрегнатото състояние след подземната разработка -W200

Концентрация на напреженията се установява около подземния рудник (зона А). Тази концентрация дава възможност да се установи, че може да се наруши стабилитета на подземния рудник. Но разпределението на напрегнатото състояние около рудника показва възможността за неблагоприятно влияние на подземните минни работи върху отделни участъци на работните бордове на открития рудник. В разседната зона се установява концентрация на напреженията, които са най-големи по стойност и обхват в зона В'. Тази зона не се влияе от минните работи нито по открит, нито по подземен начин. Но тя се влияе вероятно от активната сеизмична дейност в района (в последните години са се проявили няколко земетресения в този район). Земетресенията не са били разрушителни, но фиг. 5 е доказателство за инициирани максимални сръзващи напрежения в описаната зона, които усложняват картината на представения модел.

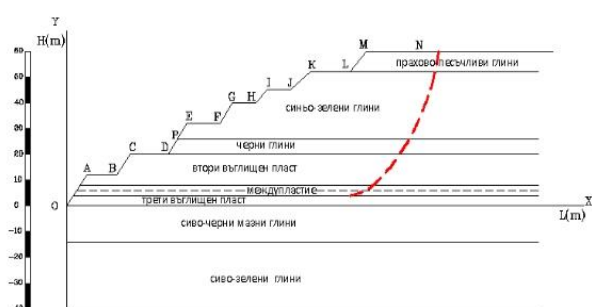
Приложение на МКЕ за рудник Трояново север - България.

Минната (миннодобивната) промишленост в България се основава предимно на открития начин на добив на полезни изкопаеми. Устойчивостта на бордовете на рудниците е един от основните въпроси при разработването на находищата на полезни изкопаеми по открит начин.

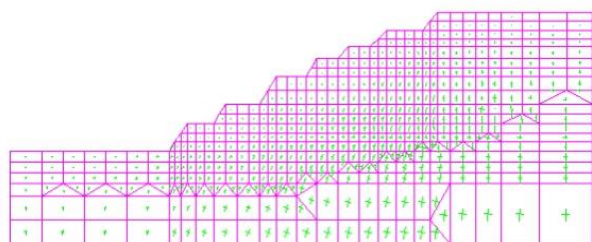
Таблица 2. Показатели на литоложките разновидности на рудник "Трояново-Север"

Литоложки разновидности	Показатели	Модул на еластичност E, МПа	Коеф на Поасон μ	Обемна плътност γ , kN/m ³	Кохезия C, МПа	Ъгъл на вътрешно триене ϕ , °	Якост на опън $\sigma_{оп}$, МПа
II и III въглищен пласт, Ас=30%		61.50	0.45	12.50	0.340	11.0	0.279
Междупластие (сиво-зелени мазни глини)		12.50	0.30	16.70	0.075	1.0	0.047
Черни глини		7.22	0.21	16.50	0.203	15.0	0.219
Синьо-зелени глини		10.49	0.38	18.20	0.130	6.0	0.080
Прахово-песъчливи глини		6.63	0.28	20.20	0.140	20.0	0.290
Сиво-черни мазни глини		25-64	0.40	16.00	0.100	3.0	0.035
Сиво-зелени глини		11-32	0.36	18.20	0.120	3.0	0.130

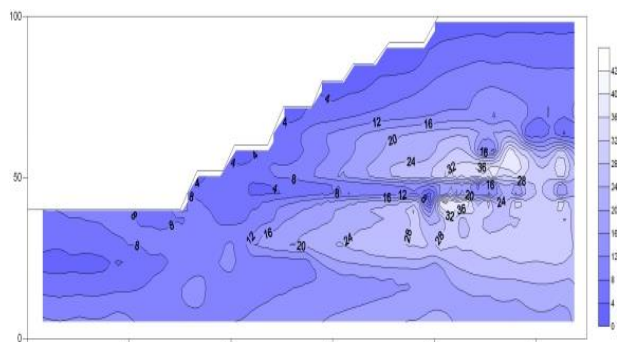
Разглежда се един профил на работен борд на рудник „Трояново-Север“ (Фиг. 6). Показатели на литоложките разновидности на рудник "Трояново-Север"(Таблица 2).



Фиг.6. Профил на работен борд на рудник "Трояново-Север"



Фиг. 7. Разпределение на напрегнатото състояние на работен борд на рудник „Трояново-Север“



Фиг. 8. Изолинии на напрегнатото състояние (τ_{max}) на рудник "Трояново-Север"

Изчисления за оценка на устойчивостта на откоса са проведени със специализираната програма по метода на крайните елементи.

Получените резултати при използването на компютърната програма по отношение на b_1 и b_3 дават възможност да се установи следното (фиг. 7). Във фиг. 7 със зелен цвят са покани посоката и големината на b_1 и b_3 – големите са b_1 , а по-малките са b_3 .

Представа за описаните по-горе процеси на напрегнатото състояние в масива се получава от изолините на напреженията τ_{max} (фиг. 8).

Изследване на устойчивост по МКЕ за рудници ФУ ШУН (Китай) и Трояново север (България)

Оценката на степента на сигурност срещу загуба на устойчивост на естествени склонове и строителни откоси, извършвана по класическите (конвенционални) методи, се свежда до определяне на обобщения коефициент на сигурност при разрушение по предварително зададен модел на разрушение – в случая плъзгателна повърхнина (най-често права, кръгово-цилиндрична или произволно зададена в съответствие с конкретните теренни условия). Коефициентът на сигурност, представляващ отношението на задържащите към активните (плъзгащите) сили или моменти, дава оценка за стабилитета на склона (изкопа) за частния случай на разрушение по точно приетата плъзгателна повърхност. За да се изследва цялостно проблемът, е необходимо да се изследват всички възможни форми на разрушение. Полученият минимален коефициент на сигурност се сравнява с нормативно зададената допустима стойност.

Анализ за устойчивостта на откоса по напрежение-деформация на МКЕ: според теорията на Mohr-Coulomb, коефициент на устойчивост F.O.S. (Таблица 3).

$$\sigma_i = \frac{\sigma_{1i} + \sigma_{3i}}{2} + \frac{\sigma_{1i} - \sigma_{3i}}{2} \cos 2\alpha_i, \quad (7)$$

$$\tau_i = \frac{\sigma_{1i} - \sigma_{3i}}{2} \sin 2\alpha_i, \quad (8)$$

$$F.O.S. = \frac{\sum \left[\sigma_i L_i - \gamma_w (H w_i + H w_i + 1) \frac{D r}{2} L_i \right] + g \phi_i + C_i L_i}{\sum \tau_i} \quad (9)$$

Таблица 3. Коефициенти на устойчивост (по фиг. 4)

Коефициент на устойчивост F.	Решение с МКЕ F.O.S.	Класически методи	
		Janbu	sarma
	1,4	1,38	1,36

Заклучение и изводи

Получените резултати показват, че стойностите на коефициент на сигурност не се различават с повече от 5% за различните методи на решение. Недостатък на конвенционалните методи, в сравнение с решаването чрез МКЕ, е невъзможността за цялостното отчитане на напрегнато и деформирано състояние на изследвания масив. Проведените изчисления по класическите методи отразяват единствено напрегнатото състояние по предварително приетата плъзгателна повърхнина.

При използване на решения по МКЕ резултатите за коефициента на сигурност също не се различават съществено, но в голяма степен са преодолените описаните недостатъци на класическите методи. Тук, на базата на напрегнато и деформирано състояние за целия масив се получава и възможност за разрушение повече действителните повърхнини (аналогични на плъзгателните) на разрушение.

В заключение може да се каже следното:

1. Представените модели, изработени чрез компютърна програма, съставени на основата на метода на крайните елементи, са приложени за условията на рудници "ФУ ШУН" и Марица-изток.

2. Установеното напрегнато състояние в масива дава възможност да се посочат зоните с най-неблагоприятното разположение на главните напрежения (b_1 и b_3), по които могат да се очертаят рисковите места.

3. Профилите с изолинии на максималните срязващи напрежения са меродавни при тълкуване на поведението на скалния масив, привързан към минните работи или към макроструктурни дефекти в масива (разседи, макропукнатини и т. н.).

4. По разпределението на напреженията b_1 и b_3 може да се очертава потенциалната хлъзгателна повърхнина в работните бордове на открития рудник и местата, в които могат да настъпят най-големи свлачищни деформации.

5. Работата със съвременни специализирани геотехнически програмни продукти, базирани на метода на крайните елементи, дава възможност за един по-различен подход при оценка устойчивостта на даден откос.

Литература

- He Man-chao, HUANG Run-qiu, WANG Jin-an. *Numerical modeling methods in engineering geology*. M, Beijing: Science Press. 2006. - 75-87.
- Nie Lei, Xiaoling Li, et al. *Under the influence of the well Fushun West Open Pit Mining Area North Slope Deformation and stability studies*, Changchun College of Geology, June 1993.
- Трапов, Г., Г. Михайлов. *Прилагане на метода на крайните елементи в условия на изменчивост на свойствата на скалите*. Год. МГУ, 52, 2, 2009. - 85-89.
- Zheng Yingren, Zhao Shangyi, Deng Chujian, Liu Mingwei, Tang Xiaosong, Zhang Liming. *Development of Finite Element Limit Analysis Method and Its Applications in Geotechnical Engineering*. *China Engineering Science*, December, 2006.

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

ПРОГРАМНА РЕАЛИЗАЦИЯ НА ЕДИН НЕЛИНЕЕН СТОХАСТИЧЕН МОДЕЛ В МЕХАНИКА НА МУЛДАТА – НАКЛОНЕН ПЛАСТ ЧАСТ I

Михаил Вълков, Радостин Каракерезов

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

РЕЗЮМЕ. Статията е в областта на минната геомеханика. Изследването е съсредоточено върху формирането на мулда на земната повърхност, като резултат от провеждането на подземни минни работи. За основа е използвана нелинейната стохастична теория. Основното уравнение, описващо процеса на мулдообразуване е получено като нелинейно параболично. В статията е разгледана равнинната задача за нелинейното уравнение на Фурие, която възниква при изземане на наклонено лежащи пластове полезно изкопаемо. Тя е решена числено по оригинален алгоритъм. Направена е ефективна програмна реализация на алгоритъма като са използвани технологиите the HTML, CSS, PHP и Java Script.

Ключови думи: скална механика, минна мулда, нелинейна стохастична теория, наклонено залегане, приложен софтуер

PROGRAM REALIZATION OF A NONLINEAR STOCHASTIC MODEL IN MINING SUBSIDENCE - INCLINED SEAMS PART I

Michail Vulkov, Radostin Karakeresov

University of Mining and Geology, 1700 Sofia, mvulkov@abv.bg, karakerezov@abv.bg

ABSTRACT. This paper is in the field of mining geomechanics. The investigation is focused on the mining subsidence when mining out underground ore bodies. As a basis, the nonlinear stochastic theory is proposed. The main equation is obtained as a nonlinear parabolic one with the assumption that the rock mass is a stochastic medium consisting of elastic parts. In this paper the plane problem for the nonlinear Fourier equation by mining out of inclined seams is solved numerically. An original algorithm for solving the plane problem is proposed. An efficient program realization on the basis of the HTML, CSS, PHP and Java Script technologies is proposed. A description of the programs used is included.

Keywords: Rock mechanics, mining subsidence, nonlinear stochastic theory, inclined seams, applied software

Въведение

При разработване на наклонени пластови залежи процесите в подработвания масив се характеризират с редица особености. Мулдата на преместване престава да бъде симетрична и точката с максимално слягане се измества по посока на излиза на пласта. Асиметрията расте с увеличаване на ъгъла на залегане α [1]. Тези особености и множество други затруднения, възникващи при определянето на мулдата в тези условия правят изследванията в тази област актуални и значими.

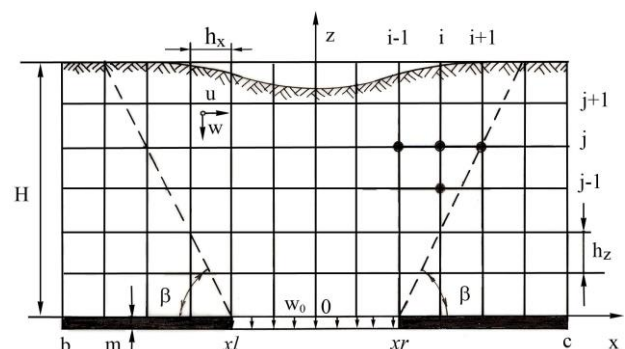
Метод на крайните разлики за квазилинейното параболично уравнение

Методът на крайните разлики е универсално средство за решаване на диференциални уравнения с частни производни, а следователно и на задачите, възникващи в кинематика на минната мулда [2].

В [3] и [4] са разгледани и решени правата и обратната задача според квазилинейния параболичен модел като е предложен оригинален алгоритъм и е осъществена ефективна програмна реализация на алгоритъма като са използвани технологиите the HTML, CSS, PHP и Java Script.

В тава изследване разработеният алгоритъм е приложен към правата задача за определяне на минната мулда, получена в резултат на изземането на наклонено лежащ пласт полезно изкопаемо.

Исходна е схемата [4] за решаване на интересуващата ни геомеханична задача (1) - (3), представена на (фиг.1):



Фиг. 1.

$$w_z = [A(w)w_x]_x \quad b \leq x \leq c; \quad 0 \leq z \leq H; \quad (1)$$

$$w(x, 0) = \varphi(x); \quad (2)$$

$$w(b, z) = w_1(z); w(c, z) = w_2(z). \quad (3)$$

Областта се избира така, че $w_1(z) = w_2(z) = 0$, т.е. по границата да има нулеви слягания.

При решаване на нелинейни задачи се предпочетени и приложени чисто неявните схеми в съответствие с [3].

Ситуационни схеми

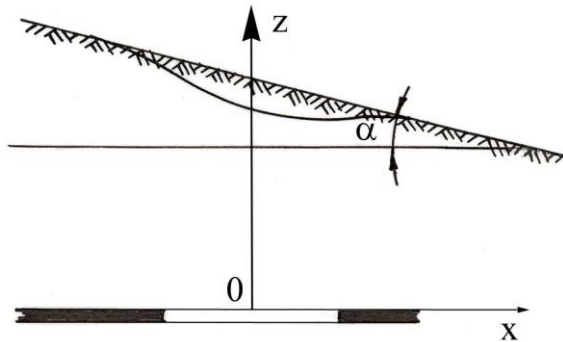
Във връзка с разсъжденията в предходния параграф се предлага метод за компютърно реализиране на квазилинейния стохастичен модел за определяне на преместванията в зоната на влияние при следните четири случая [2]:

- изземане на хоризонтален пласт полезно ископаемо и наличие на хоризонтална земна повърхност (фиг. 2.) Този случай е разгледан подробно в [3];
- изземане на хоризонтален пласт полезно ископаемо и наклонена земна повърхност (Фиг. 3.);
- изземане на наклонен пласт полезно ископаемо и хоризонтална земна повърхност (фиг. 4.);
- При изземане на наклонен пласт полезно ископаемо и наклонена земна повърхност (Фиг. 5.).

За четирите случая са приети следните предпоставки:

Разглежда се равнинна задача за установила се мулда, формирана в следствие на изземането на част от пласт полезно ископаемо, залягащ на достатъчно голяма дълбочина ($H > 150$ m). Скалният масив в зоната на влияние е разгледан като нелинейна стохастична среда.

Приема, че поведението на частиците на средата се подчинява на квазилинейното параболично уравнение, изведено в [1].



Фиг. 2.

ПЪРВИ СЛУЧАЙ: Програмната му реализация е представена в [3]. Програмният продукт е на разположение на потребителите на [7] със свободен достъп.

ВТОРИ СЛУЧАЙ: Преместванията, предизвикани от подземно отстраняване на част от хоризонтален пласт полезно ископаемо при наклонена земна повърхност могат да се получат като се използва изложеният вече алгоритъм. Налага се допълнително условие върху избора на стъпките h_x и h_z :

$$h_x^{-1} h_z = \operatorname{tg} \alpha, \quad (4)$$

където α е ъгълът на наклона на земната повърхност спрямо хоризонталата.

Условие (4) осигурява линията на земната повърхност да съдържа точки от мрежата, в които се определят преместванията. Тъй като именно тези премествания най-често са обект на практически интерес, необходимо е големината на стъпките h_x и h_z да се подбере така, че разстоянието

$$d = \sqrt{h_x^2 + h_z^2} \quad (5)$$

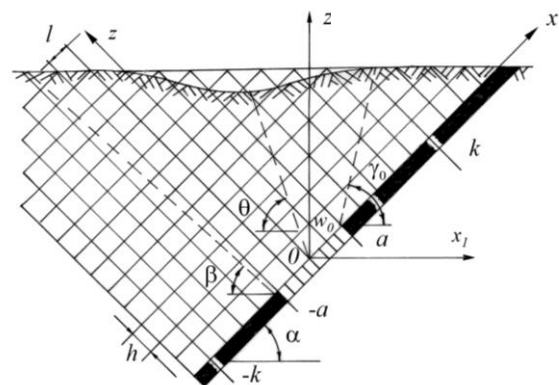
да съответства на необходимия брой точки за определяне на преместванията.

ТРЕТИ СЛУЧАЙ: Възможността линейния стохастичен модел да се прилага при изземване на наклонени пластове е обоснована от А. Смоларски.

Нелинейният стохастичен модел обобщава класическия, следователно тази възможност е налице и при него. Във втората част на разработката е представена програмната реализация именно за този случай. Той може да се разглежда като ключов при решаването и на втори и на четвърти случаи.

Решението при този модел е кинематично. По данни от натурни измервания и от изследванията на А. Лисовский [33] може да се приеме, че пълното преместване на точките от непосредственото горнище на добивното поле е перпендикулярно на равнината на експлоатирания пласт.

Процесът на намиране на преместванията се облекчава, тъй като решенията при описаната постановка на задачата са получени за всички точки от мрежата, принадлежащи на полуравнината, лежаща над изземания пласт полезно ископаемо, независимо от неговото разположение в пространството.



Фиг. 3.

Като се отчете ограниченото влияние на подземните минни работи върху скалния масив се разглежда част от триъгълната област над пласта полезно ископаемо, която включва зоната на влияние (фиг.3.). Правите с уравнения $x = \pm k$ се избират така, че точките им да имат нулеви премествания. За стъпките на правоъгълната мрежа, в

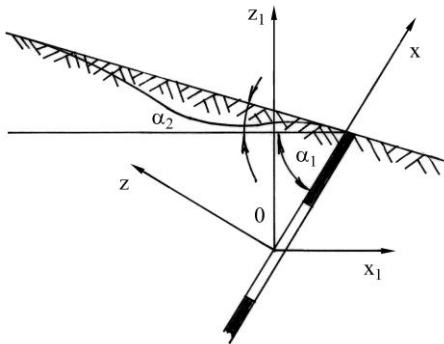
чиито възли ще се изчисляват преместванията $w_{i,j}$ и $u_{i,j}$, е в сила (1).

Поради идентичността на диференциалното уравнение и на граничните условия, изхождайки от метода на аналозите, численото решение може да се проведе по описания в първи случай алгоритъм. Необходимо е да се отбележи, че разликата ще се появи във функционалните коефициенти $A = A(w)$, доколкото те зависят и от еластичните премествания на частиците от стохастичната среда, а следователно и от ъгъла на залягане на пласта [1], т.е. последните ще са различни при различните начини на залягане и различните наклони на земната повърхност. Организацията на изчислителния процес без затруднение се адаптира към разнообразни зависимости $A = A(w)$, т.е. предложеният алгоритъм е универсален за разглежданите случаи.

При реализиране на алгоритъма в такава постановка получените стойности на преместванията са отнесени към оси Ox и Oz (Фиг.3.). За практиката са от значение слягането и хоризонталното преместване, свързани съответно с вертикалата и хоризонталата. По тази причина получените дискретни стойности $w_{i,j}$ и $u_{i,j}$, се преизчисляват от компютъра за оси Ox_1 и Oz_1 (Фиг. 3) по релациите за ротация:

$$\begin{aligned} u_{i,j}^1 &= u_{i,j} \cos \alpha - w_{i,j} \sin \alpha, \\ w_{i,j}^1 &= w_{i,j} \cos \alpha + u_{i,j} \sin \alpha. \end{aligned} \quad (6)$$

ЧЕТВЪРТИ СЛУЧАЙ: От разсъжденията за предходните три случая следва приложимостта на предложеният алгоритъм за числено решение на квазилинейното параболично уравнение на стохастичната геомеханика и при изземане на наклонен пласт полезно изкопаемо под ъгъл α_1 спрямо хоризонталата и при наклонена земна повърхност под ъгъл α_2 спрямо нея (фиг. 5).



Фиг. 5.

Необходимите входни данни за този случай са:

- за геометрията на задачата: $H, k, m, \alpha_1, \alpha_2$;
- за мрежата: h_x, h_z, k, H ;
- за скалния масив: $A(w)$;
- за уравнението:

$$A(w), w_0, a, w(-k, z), w(k, z), w(x, 0).$$

Функционалните коефициенти $A(w)$, характеризиращи стохастичната среда, трябва да се определят за конкретните минно-геоложки и минно-технически условия като се използват данни от натурни измервания на преместванията и подходящи методи за идентификация или за решаване на коефициентната задача на нелинейната стохастична геомеханика [1].

Литература

1. Вълков М., Нови стохастични линейни и нелинейни модели в теорията на слягането на земната повърхност под влияние на подземни минни работи. Автореферат на дисертацията, София, 1989.
2. Вълков М., Стохастични модели в кинематиката на мулдата, С.,ИК "Св.Ив. Рилски", 2006.
3. Вълков М., Каракерезов Р. Програмна реализация на един нелинеен стохастичен модел в механика на мулдата - права задача, VII интернационална конференция по геомеханика, Варна, България, стр. 349 – 356.
4. Вълков М., Каракерезов Р. Програмна реализация на един нелинеен стохастичен модел в механика на мулдата – обратна задача, VII интернационална конференция по геомеханика, Варна, България, стр. 357 – 362.
5. Litwiniszyn J., 1956 Gebirgsbewegungen über einem Abbau als stochastischer Prozes aufgefasst, Freiburger Forschungshefte, C 66, 45-64.
6. Litwiniszyn J., 1974., Stochastic Methods in Mechanics of granular bodies, Wien, Heidelberg, New York, Springer Verlag.
7. <http://www.pchart.net/> - документация.
8. Lisowski A., Zastosowania uproszczonego modelu sprezystego do obliczania przemieszczen gorotworu, Arch. Gorn.,17,1,1970.
9. Smolarski A. Steilgelagerte Flotze von Standpunkt der Verschiebungstheorie von stochastischen Medien. Fresb.-Forschungshefte. A 86, 1958.

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

ПРОГРАМНА РЕАЛИЗАЦИЯ НА ЕДИН НЕЛИНЕЕН СТОХАСТИЧЕН МОДЕЛ В МЕХАНИКА НА МУЛДАТА – НАКЛОНЕН ПЛАСТ ЧАСТ II

Михаил Вълков, Радостин Каракерезов

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

РЕЗЮМЕ. Статията е в областта на минната геомеханика. Изследването е съсредоточено върху формирането на мулда на земната повърхност, като резултат от провеждането на подземни минни работи. За основа е използвана нелинейната стохастична теория. Основното уравнение, описващо процеса на мулдообразуване е получено като нелинейно параболично. В статията е разгледана равнинната задача за нелинейното уравнение на Фурие, която възниква при изземане на наклонено лежащи пластове полезно изкопаемо. Тя е решена числено по оригинален алгоритъм. Направена е ефективна програмна реализация на алгоритъма като са използвани технологиите the HTML, CSS, PHP и Java Script.

Ключови думи: скална механика, минна мулда, нелинейна стохастична теория, наклонено залягане, приложен софтуер

PROGRAM REALIZATION OF A NONLINEAR STOCHASTIC MODEL IN MINING SUBSIDENCE - INCLINED SEAMS PART II

Michail Vulkov, Radostin Karakeresov

University of Mining and Geology, 1700 Sofia, mvulkov@abv.bg, karakerezov@abv.bg

ABSTRACT. This paper is in the field of mining geomechanics. The investigation is focused on the mining subsidence when mining out underground ore bodies. As a basis, the nonlinear stochastic theory is proposed. The main equation is obtained as a nonlinear parabolic one with the assumption that the rock mass is a stochastic medium consisting of elastic parts. In this paper the plane problem for the nonlinear Fourier equation by mining out of inclined seams is solved numerically. An original algorithm for solving the plane problem is proposed. An efficient program realization on the basis of the HTML, CSS, PHP and Java Script technologies is proposed. A description of the programs used is included.

Keywords: Rock mechanics, mining subsidence, nonlinear stochastic theory, inclined seams, applied software

Настоящата статия представлява продължение на [5]. По тази причина номерацията на параграфите, на формулите и на фигурите е продължение на тази от първата част.

Програмно осигуряване

Програмата е осъществена използвайки технологиите: HTML, CSS, PHP, JavaScript и е УЕБ базирана. Това дава възможност програмата да бъде разглеждана от широка гама потребители, а реализацията ѝ дава гаранция за съвместимост с всички потребителски платформи и софтуер за браузери.

Описание на програмата

Програмата се състои от 4 отделни модула свързани, чрез главна програма – home.php;

- подпрограма за входни данни – input.php;
- подпрограма за изчисляване на нелинейните уравнения – NonLinearEquation.php;
- подпрограма за визуализиране на входните и изходните данни – preview.php
- подпрограма за изчертаване на данните – Graphics.php.

Главна програма – home.php.

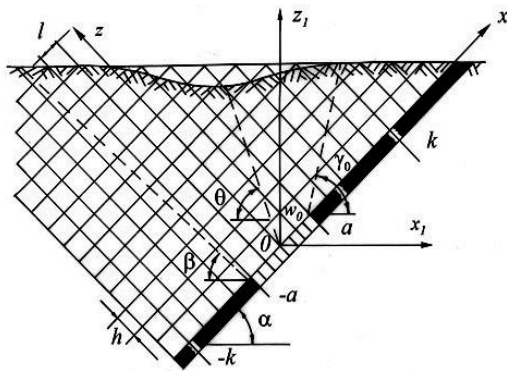
Управлява подпрограмите. Използва се кодировка UTF-8 за премахване на проблема с кирилицата в различните

браузери. index.php поддава чрез скрипт написан на JavaScript. Използваната резолюция на потребителския монитор, която в подпрограма Graphics.php е нужна за мащабиране на графиката.

Програма за входни данни – input.php.

- Потребителят въвежда в интерактивен режим:
- Данни за мрежата:
 - o броя стъпки по X – i;
 - o ъгъл на наклона на пласта - α ;
 - Данни за параметрите – коефициенти на нелинейното уравнение $A(W)=OA+OB(W) - OA$ и OB ;
 - Гранични условия:
 - o лява граница – b;
 - o дясна граница – c;
 - o максимална дълбочина на залягане – H;
 - Начални условия – параметри на слягането на непосредственото горнище на изработката x_l , x_g и m ;
 - нивата на изчертаване (кои стъпки по Z да се визуализират).

Големината на стъпката по X и големината на стъпката по Z – H_X и H_Z се изчисляват по формулите $H_X = (c-b)/i$ и $H_Z = \text{tg } \alpha * H_X$;



ДАНИ ЗА МРЕЖАТА

Въведете i - брой стъпки по X и ъгъл alpha на пласта (в градуси)

i = alpha =

ДАНИ ЗА ПАРАМЕТРИТЕ

Въведете коефициентите в нелинейното уравнение A(W)=OA+OB.W

OA = OB =

ГРАНИЧНИ УСЛОВИЯ

Въведете граничните условия - лява и дясна граница и максимална дълбочина на залягане

b = c = H =

НАЧАЛНИ УСЛОВИЯ

Въведете параметрите на слягането на непосредственото горнище на изработката:

xl = xr = m =

НИВА НА ИЗЧЕРТАВАНЕ

Въведете нивата на изчертаване (кои стъпки по Z да се визуализират),

разделени със ЗАПЕТАЯ (пример: 1,3,5 ... <= j):

Нива:

ИЗЧИСЛИ

Фиг. 6.

Подпрограма за изчисляване на нелинейните уравнения – NonLinearEquation.php.

Първата стъпка е да се нулират едномерния масив F[] и двумерните W[][] и U[][] (това по принцип в PHP не е необходимо, но се прави за по-голяма прегледност на изходните данни).

Преди да изчислим системата линейни уравнения, големината на стъпката по Z се изчислява според съотношението $HZ = \text{tg } \alpha * NX$. Това гарантира, че по цялото протежение на изследвания пласт и на земната повърхност има точки от решетката, която е покрита зоната на влияние на подземните минни работи.

Решава се системата линейни уравнения.

$$\frac{W_{i,j+1} - W_{i,j}}{hz} = \frac{1}{hx} \left[A_{i+1}(W_{i,j}) \frac{W_{i+1,j+1} - W_{i,j+1}}{hx} - A_i(W_{i,j}) \frac{W_{i,j+1} - W_{i-1,j+1}}{hx} \right]$$

За целта се организират два цикъла:

- първи, който е по нарастване на R (броя стъпки по Z);
- втори, който е по нарастване на N (броя стъпки по X);

Тъй като се разглежда третия случай според номерацията в първата част на разработката (за изнемване на наклонен пласт при хоризонтална земна повърхност), то при нарастване на броя стъпки с една стъпка по ос Z по ос X броят се намалява с една стъпка. - виж фиг. 6. По този начин се получава двумерният масив, стойностите на който се намират, като решение на система диференчни уравнения.

Подпрограма за визуализиране на входните и изходните данни – Preview.php.

Визуализирането на входните и изходните данни се осъществява с подпрограма написана с помощта на технологиите PHP (математически и логически операции, връзка с база данни и др.), HTML и CSS (предават външния облик на страницата). В началото на екрана се визуализират всички входни данни, а имано: Данни за мрежата – броя стъпки по X и Z; изчислената големина на стъпка X – NX и изчислената големина на стъпка Z – HZ; Данни за коефициентите на нелинейното уравнение – OA и OB; Гранични условия – лява и дясна граница b и c, както и дълбочината на залягане H; Начални условия – параметри на слягането на непосредственото горнище на изработката m, xl=-a и xr=a (Фиг.7).

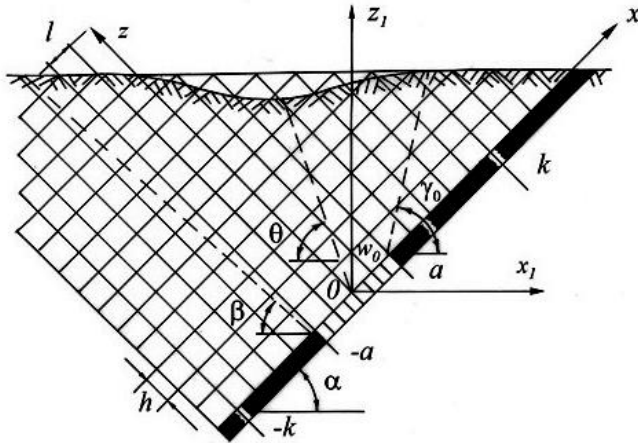
В края на изчислителната процедура се визуализират и изходните данни – в таблица - Фиг. 7 и графично – Фиг.8.

Подпрограма за изчертаване на данните – Graphics.php.

За изчертаването на изходните данни в графика (Фиг.8) се използва пакета с отворен код pChart. pChart е PHP библиотека създадена с цел лесно интегриране на графика за web 2.0 приложения. pChart е безплатна и у нас се разпространява по GPL лиценз. Данни могат да бъдат извлечени чрез SQL заявки, CSV файлове, или ръчно. На фокус разработчиците са поставили алгоритъма за съставяне на графика. Генерира се JPG файл, който се визуализира. Преработването на малка част от библиотеката е нужно с цел асемблирането и към програмата. Във връзка с разработката е добавено:

- с извличането на данните за резолюцията на потребителя, се пресмята максималния размер на генерацията се JPG файл;
- мащабиране на вертикалната разгъвка на графиката;
- подаването на данни се извършва с два цикъла, като този който определя нивото на изчертаването на слягането е външния.

ВХОДНИ ДАННИ



ДАННИ ЗА МРЕЖАТА
 $i = 30$ $j = 260$ $HX = 1.33$ $HZ = 0.77$

ПАРАМЕТРИ НА УРАВНЕНИЕТО
 $A(W) = 0.5 * OA + 0 * W$

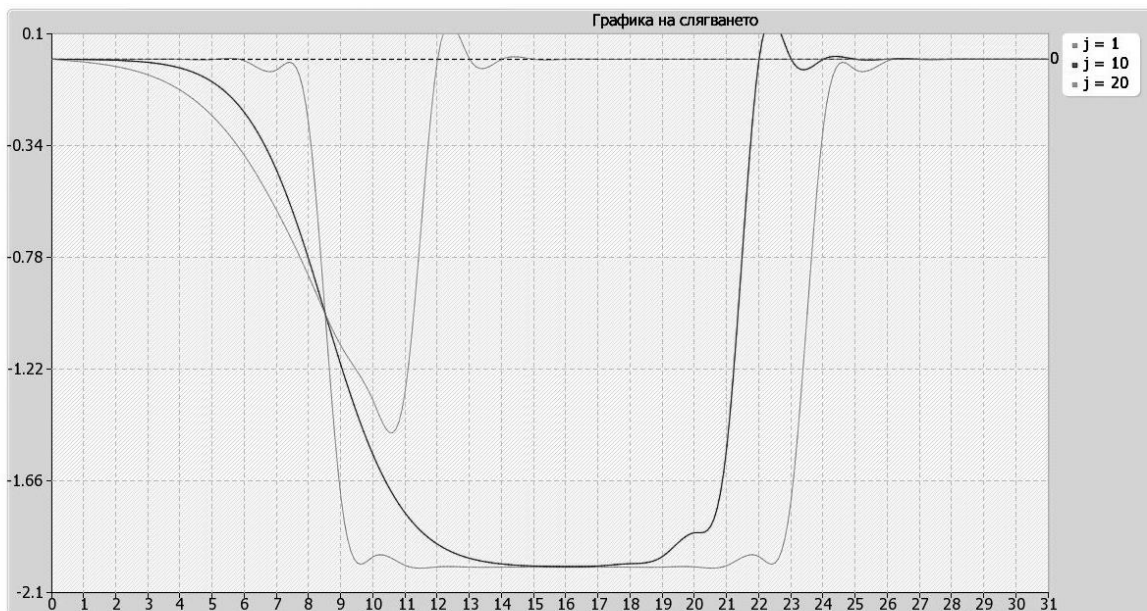
ГРАНИЧНИ УСЛОВИЯ
 $b = 0$ $c = 40$ $H = 200$

НАЧАЛНИ УСЛОВИЯ
 $x1 = 10$ $xr = 30$ $m = 2$ $\alpha = 30$

ИЗХОДНИ ДАННИ

НЕЛИНЕЙНО УРАВНЕНИЕ			
I	J	W(I,J)	U(I,J)
0	1	0	0
1	1	5.54594028264E-7	-2.07972760599E-7
2	1	3.6707481486E-6	-1.16855779513E-6
3	1	2.37413617227E-5	-7.52648009029E-6
4	1	0.000153468627949	-4.86477248349E-5
5	1	0.000992037123444	-0.000314463185811
6	1	0.00641262882107	-0.00203272188661

Фиг. 7.



НОВО ИЗЧИСЛЕНИЕ

ОТПЕЧАТВАНЕ НА ДАННИТЕ

ИЗХОД ОТ ПРОГРАМАТА

Фиг. 8.

Заклучение

От изложеното могат да се направят следните изводи:

1. Предложеният компютърен метод за числена реализация на нелинейния стохастичен модел и съответните му програмни продукти са универсални за четирите разгледани случая.

2. Решението на нелинейното параболично уравнение с частни производни е изпълнено с несложни математически операции, подходящи за компютърна обработка и за практическо прилагане.

3. Получените решения разширяват областта на приложение на стохастичната геомеханика в редица важни за практиката случаи.

4. По аналогични алгоритми биха могли да се реализират числени решения и на останалите линейни и нелинейни стохастични модели, прилагани в кинематика на минната мулда.

Програмното реализиране на нелинейния стохастичен модел в механика на мулдата го превръща в мощно, универсално и лесно за прилагане средство за решаване на геомеханични задачи от разглежданата проблематика.

Литература

1. Вълков М., Нови стохастични линейни и нелинейни модели в теорията на слягането на земната

повърхност под влияние на подземни минни работи. Автореферат на дисертацията, София, 1989 г.

2. Вълков М., Стохастични модели в кинематиката на мулдата, С.,ИК "Св.Ив. Рилски", 2006
3. Вълков М., Каракерезов Р. Програмна реализация на един нелинеен стохастичен модел в механика на мулдата - права задача, VII интернационална конференция по геомеханика, Варна, България, стр. 349 – 356.
4. Вълков М., Каракерезов Р. Програмна реализация на един нелинеен стохастичен модел в механика на мулдата – обратна задача, VII интернационална конференция по геомеханика, Варна, България, стр. 357 – 362.
5. Вълков М., Каракерезов Р. Програмна реализация на един нелинеен стохастичен модел в механика на мулдата – наклонен пласт – I част, Годишник на МГУ „Св.Ив.Рилски”, т. 59, св. II, под печат.
6. Litwiniszyn J., 1956 Gebirgsbewegungen über einem Abbau als stochastischer Prozes aufgefasst, Freiburger Forschungshefte, С 66, 45-64.
7. Litwiniszyn J., 1974., Stochastic Methods in Mechanics of granular bodies, Wien, Heidelberg, New York, Springer Verlag.
8. <http://www.pchart.net/> - документация.

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

ПОЖАРНИ ИНЦИДЕНТИ В ТРАНСПОРТНИ ТУНЕЛИ – СТАТИСТИКА, АНАЛИЗ, МОДЕЛИРАНЕ

Диана Македонска ¹, Елена Власева ²

¹ Редовен докторант в Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, didi_fire@abv.bg

² Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски; elena.vlaseva@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Пожарните инциденти в транспортните тунели за периода 1995-2009 са завършили с 1193 жертви и големи материални щети. Тези събития провокират предявяване на високи изисквания за безопасност в съвременните тунели като още на проектно ниво се приема система за безопасност за дадения тунел. Тази система включва различни подсистеми, които при несъгласуваност при аварийна ситуация може да влошат вместо да подобрят условията в тунела. Статията представя подробна статистика за пожарни инциденти в тунели като изяснява най-честите причини за тях. На тази основа се дискутират приложими методи и подходи за моделиране на аварийни събития с цел изучаване поведението на вентилационната система при авария в тунела и на възможностите на противопожарните системи в него.

Ключови думи: пожари в тунели, аварийна вентилация, пожарогасителни системи, система за безопасност

FIRE ACCIDENTS IN ROAD TUNNELS – STATISTICS, ANALYSIS, MODELLING

Diana Makedonska, Elena Vlasseva

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, didi_fire@abv.bg; elena.vlaseva@mgu.bg;

ABSTRACT. For the period of 14 years (1995-2009) fire accidents in transport tunnels cause serious material damage and 1193 human lives. These events instigated greater requirements for safety system in transport tunnels. Yet at a design level safety system should be a part of the whole project documentation. Safety system incorporates different sub-systems which non-coordinated performance in accident might worsen the situation rather than improve it. This paper presents throughout statistics for fire incidents in transport tunnels making stress on most frequent reasons for their occurrence. The reflection of monitoring systems' parameters and accidental ventilation mode on accident development and elimination are discussed. Further applicable methods and approaches for accidental situations modeling are presented in order to study in advance ventilation system behavior and its interaction with other safety sub-system in the tunnel – monitoring and fire suppression systems.

Keywords: fire in road tunnels, emergency ventilation, fire suppression systems, safety system

Въведение

През последните 15 години в света са построени 39 тунела (автомобилни и железопътни) с дължина по-голяма от 13 километра, което превишава построените от този клас за предходните три десетилетия (70-90 години) на миналия век. Заедно с това нараства и общата дължина на пътните тунели. Увеличаването на индивидуалната дължина на тунелите влияе както на вероятността за възникване на аварии в тях, така и на тежестта на последиците при реализацията на тези опасности. Увеличава се и времето за пребиваване на пътниците в тунелите, т.е. нараства експозицията при поява на опасността.

Стремехът за създаване на по-ефективна автотранспортна система в условията на нарастване на моторните превозни средства и плътност на трафика е основният стимул за нарастване на броя и дължината на автотунелите. В таблица 1 са показани страните с най-много транспортни тунели с дължина над 1500 m [13].

В България общата дължина на транспортните тунели е около 8 km, като най-дългият тунел е Витиня с дължина 1155 m. Независимо, че в нашата страна транспортните тунели не са с голяма дължина и брой, включването на страната ни в транспортната система на Европа предполага спазване на изискванията за безопасност, както и на издадената преди година Наредба за проектиране на пътни тунели [17]. Още повече, че има идеи и проекти за изграждане на нови подземни съоръжения в пътната инфраструктура на България.

Таблица 1. Тунели с дължина над 1500 m

Страна	Брой	Дължина, km
Китай	500	1811
Италия	219	554
Япония	123	411
Швейцария	89	270
Австрия	56	190
Франция	39	123
Германия	37	83

В литературата няма представителна статистика, която да доказва, че честотата на произшествия в тунелите е по-голяма отколкото по сравними авто-пътища извън тях. В същото време няма съмнение, че последиците от аварии в тунелите създават по-големи опасности и по-тежки загуби за пътниците и материалната среда, включително за конструкцията, оборудването на тунела и превозните средства в него. Това налага пълна количествена оценка на риска във фазата на проектиране и предвиждане на адекватни решения за управление на опасностите и рисковете при аварии в тунелите.

В системата за безопасност на транспортен тунел може да се отделят 7 подсистеми, представени на фиг.1. С изключение на „Пасивна защита“ и „Сензори“ всички останали елементи на системата за безопасност са динамични системи, чиито действия се определят от конкретната аварийна ситуация и трябва да се разглеждат като взаимно зависещи една от друга. В нормите за проектиране [17] са дадени насоки при проектирането им, но специфичната конфигурация зависи от реалните обекти.



Фиг.1. Система за безопасност на тунел

Целта на настоящата статия е на основата на статистиката за станали аварии в тунелите с приоритет на тези, започнали с пожар или инцидент довел до последващ пожар да се отделят най-често срещаните причини, довели до пожарен инцидент. Подробен анализ на реализирани такива аварии би послужил за изясняване на взаимодействието на системите за безопасност на тунела – положително и отрицателно. На тази база се очертават възможности за моделиране на пожарни събития в зависимост от вида на тунела и трафика в него и на приложимите системи за пожарогасене.

Статистика на реализирани пожарни аварии в транспортни тунели

За последните 18 години само в Европа са регистрирани 10 големи пожара и много малки пожарни инциденти. Само за 2 години (2002-2003) при пожари в тунели са загинали 221 души, причинени са сериозни конструктивни повреди донесли големи финансови загуби. В таблица 2 [2] са

показани пожарите в тунели с жертви за периода 1995-2009.

В Табл.3 е показана сборна информация за 177 пожарни инцидента [2,6,7,8] в тунели (автомобилни, ЖП тунели и метро) по държави. Голям брой пожарни инциденти са станали в метро и жп тунели. Тук те не се дискутират, защото възможните причини за пожар, както и системите за безопасност се различават значително, в сравнение с пътните тунели.

Таблица 2. Загинали при пожари в тунели (1995-2009)

ТУНЕЛ	ДЪРЖАВА	БРОЙ ЖЕРТВИ
	Босна	35
Mont Blanc	Франция	39
Tauern Tunnel	Австрия	12
Vierzy Tunnel	Франция	108
Pfänder Tunnel	Австрия	3
Huguenot Tunnel	Южна Африка	3
Nihonzaka	Япония	7
St Gottard Tunnel	Швейцария	11
Hokuriku	Япония	34
Pecorile Tunnel	Италия	8
O'Shimizu Tunnel	Япония	16
Salang Tunnel	Афганистан	700
Kings Cross	Англия	31
Izola della Fammine	Италия	5
Velsen	Холандия	5
Karfun	Австрия	155
Палермо	Италия	5
Глайналм	Австрия	5
Флойфджел	Норвегия	1
Фрежус	Франция-Италия	2
Бърнли	Австралия	3
Айкесунд	Норвегия	5
ОБЩО		1193

Таблица 3. Пожари в тунели по държави

№	Държава	Период от-до	Брой пожари/дължина, km
1	Афганистан	1982	1/ 2.7
2	Австралия	2007	1/ 3.4
3	Австрия	1984-2002	15 / 78.5 ³
4	Азербейджан	1995	1 / metro
5	Белгия	1987-2004	2 / metro
6	Канада	1971-2000	6 / Metro
7	Китай	1998	1 / 0.8 ⁴
8	Дания	1994	1 / при строителство
9	Франция	1842-2004	21 / 26.5
10	Франция/Италия	1974-2004	7 / 82.5 ¹
11	Франция/Великобритания	1996	1 / 51
12	Германия	1968-2001	15 / 3.2 ²
13	Хонконг	2000	1 / 1.8
14	Италия	1983-2001	8 / 40
15	Япония	1967-1980	5 / 3.5
16	Мексико	1975-1985	2 / metro
17	Холандия	1978-2001	3 / metro, airport
18	Нова Зеландия	2002	1 / 1.2
19	Норвегия	1990-2003	11 / 42

20	Португалия	1976	1 / metro
21	Русия	1974-1991	4 / metro
22	Словения	2003-2004	3 / 1.5
23	Южна Африка	1994	1 / 3.9
24	Южна Корея	2003	1 / 0.4
25	Испания	1944-2003	3 / 33.3
26	Швеция	1955-1960	2 / metro
27	Швейцария	1969-2001	13 / 112.6
28	Великобритания	1866-1994	15 / metro
29	САЩ	1949-2007	30 / 10.7 + metro
30	Югославия	1971	1 / 1.5

¹ Включително 6 пожара в тунел Мон Блан (1974, 1978, 1981, 1988, 1990, 1999)

² Повечето пожари са в ЖП гари и във влакове

³ 4 пожарни инцидента в тунел Gleinalm (8.32 km) и 3 пожара в тунел Tauern (6.4 km);

⁴ – за Китай няма много данни, но има инциденти

На фиг.2 е показана информация за пожарите само в авто-тунели.



Фиг. 2. Пожарни инциденти по държави (1866-2007)

Причини за пожарни инциденти и последици от реализацията им

Пожарите в тунели се съпровождат от различни явления, някои от които са характерни за всички пожари, а други само за тези в тунелите, а именно:

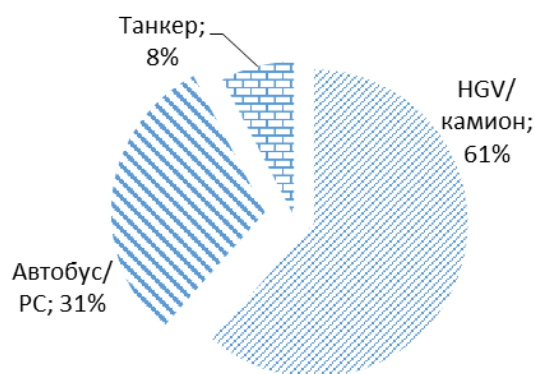
- Приток на въздух към зоната на горенето;
- Предаване на топлина към конструкцията на тунела и разпространение на продуктите на горенето в зависимост от работата на вентилационната система;
- Деформации и увреждане на строителни конструкции;

В табл. 4 са систематизирани причините за пожарите, систематизирани на фиг. 2. От данните в таблицата се вижда, че най-често срещаната причина за възникване на пожар е повреда на двигател на транспортно средство, като най-честа причина за такава повреда е дефект на електрическата система на автомобила. Като втора по значимост причина е катастрофа между два или повече автомобили.

Таблица 4. Причини за пожари в тунели

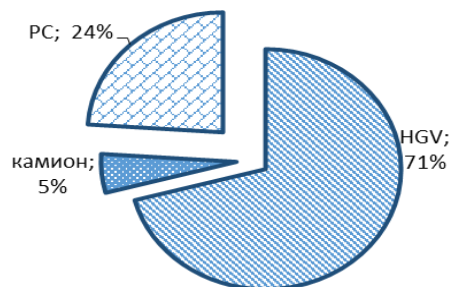
Причина за пожар в тунел	Относителен дял, %
Повреда в двигателя	36
Катастрофа	27
Опасни товари	8
Повреда на спирачна система	7
Петролни продукти	6
Аварии по време на строителство	5
Повреда в електрическата инсталация	5
Запалване на гуми и гумени уплътнения	3
Теч на хидравлична течност	2
Умишлен палеж	1

В едно мащабно изследване, финансирано от Европейския съюз [4,5], се анализират причините за пожари в тунели, както и вида на транспортните средства, участвали или причинили инцидента. На фиг. 3 е показан част от тези анализи, от които се вижда, че тежкотоварните (HGV) автомобили са с доста висок дял (61%).



Фиг. 3. Тип транспортни средства, участвали в пожарни инциденти

На фиг. 4. са показани процентите на жертви от пожари в тунели за периода 1987-2006 г по вид на транспортното средство, участвало в инцидента. Отново тежкотоварните автомобили доминират и в тази статистика.



Фиг. 4. Пожари с жертви – вид на транспортно средство

Както се вижда от графиките, тежкотоварните автомобили (HGV) имат сериозен дял при пожарите в тунели за последните 20 години. Освен тях, дял имат и танкерите, транспортиращи „опасни товари“ като петролни продукти и втечен газ (LPG), към които следва да се обърне специално внимание. HGVs транспортиращи обикновени стоки, напр. мебели, също са с висок рисков потенциал. С по-ограничено участие са автобусите, но при тях хуманният риск може да се окаже с по-висок

приоритет. Класификацията „опасни стоки“ предполага останалите, извън списъка да се считат за неопасни, което не винаги е така при анализа на реализирани инциденти.

Таблица 5. Мощност на пожар на транспортно средство

Един малък лек автомобил	2.5 MW
Един голям лек автомобил	5 MW
2-3 автомобила	8 MW
Един ван	15 MW
Един автобус или лекотоварен камион	20 MW
Тежкотоварен камион без опасен товар	30 MW
Тежкотоварен камион или цистерна с опасен товар	100 MW
Цистерна с въглеродороди или трейлер	200 MW

Последиците от възникнал пожар зависят от пожарния капацитет – максималната мощност на пожара (HRR), който зависи както от вида на транспортното средство така и от запаления материал. Следвайки логиката на тази статистика в Наредбата за проектиране [17] са записани видовете пожари, които следва да се анализират в проекта на един тунел (табл. 5).

Анализ на пожари в транспортни тунели

Един от най-дискутираните възникнали до момента пожари е този в тунела Мон-Блан, станал на 24.03.1999 г. Пожарът е бил с продължителност около 50 часа, като последиците от него са 39 загинали включително и един пожарникар, 34 унищожени моторни превозни средства (в това число и два противопожарни автомобила) и тежки щети нанесени на самият тунел.

Пожарът се е развил по следния начин: тежкотоварна кола се запалва внезапно в колоната, тръгнала от френската страна между шестия и седмия километър. Огънят бързо обхванал и останалите превозни средства. Образувалият се гъст дим, излизащ към Франция, попречил на спасителите да проникнат в тунела. Температурата в мястото на инцидента се е повишила да 1000 °C. От обгазяването един от пожарникарите починал, а няколко други били сериозно увредени.

Тунел Мон Блан е еднотръбен с двупосочно движение и с полу-напречна система за проветряване [6], изградена 35 години преди събитието. Чист въздух се е доставял от 16 вентилатора с обща мощност 7000 KW и дебит 600 m³/s. Смукателната вентилация е с капацитет 300 m³/s. Операторът е знаел за недостатъците на системата, тъй като година по-рано е представен доклад за невъзможността да се справи в случай на пожар. В деня на инцидента се е променило необичайно атмосферното налягане и в резултат на естествената тяга се е получил обратен на нормалната посока въздушен поток от юг към север, който допълнително е попречил на работата на вентилационната система [22].

Анализът на последователността от събитията, развили се изключително бързо, включва несъгласуваност в работата на няколко системи за безопасност:

- Въздушната среда в тунела се е контролирала от два центъра (един в Италия и един във Франция), които не са обменяли информация;
- Поради грешен сигнал от предишния ден сензорите за дим във френския център са били изключени и не е имало видео информация;
- От Италианския център за управление подават чист въздух, за да спасят заседналите в тунела превозни средства от италианската част, с което пожарът се усилва и димните газове достигат скорост 6 m/s, с което само за 5 min се задимява зона от около 2 km.

След реконструкцията на тунела тези и други констатирани несъответствия са отстранени.

Един пример за добра комуникация между системите за безопасност [4, 21] е пожарът в тунел Burnley, Австралия, станал на 23 март 2007 г. Няколко последователни инцидента, причинени от спукана гума на камион – катастрофа с три HGVs и четири PC довежда до пожар при натоварен трафик. Трима пътника в три превозни средства загиват. Тунелът е двутръбен еднопосочен с три ленти във всяка тръба. Оборудван е със спринклерова водно оросителна система и със система за отвеждане на дима. В контролния център се получава видео сигнал и в рамките на две минути водната система е задействана ръчно. Така е ограничено разпространението на пожара, димът е насочен извън тунела през управляеми клапи на вентилационен канал под тавана. Пожарът е неутрализиран един час след инцидента [4]. Евакуирани са 400 души.

Анализът на други пожарни инциденти показва следните проблеми [14,15]:

- Късно локализиране на мястото на инцидента довело до задръстване на навлезли превозни средства (тунелът на шосе Токио-Нагоя през 1979 г.);
- Недобра сигнализация на участък с ремонтни дейности (в тунел „Тауерн“ до Залцбург през 1999 г.);
- Наличие на екстремно високи температури при развитието на пожара, които увреждат не само конструкцията на тунела, но и възпрепятстват действието на системите за безопасност (унищожени вентилатори и противопожарни системи (пожарите в тунела „Окленде“ в САЩ -1982г.; в „Тауерн“ -1999г., МонБлан 1999 г.);
- Не добре проектирана аварийна вентилация, която изиграва негативна роля при пожара (Фелбертауерн и Нихонзака);
- Превозване на опасни товари и леснозапалими течности; отделяне на вредни вещества при пожар от неклаифицирани като опасни товари.

Конструктивните особености на транспортния парк, както и възрастта му, също са съществен фактор. Увеличаването на резервоарите предполага по-голямо пожарно натоварване. Следва много строго да се контролира дистанцията при движение особено след и пред HGVs, включително и спазване на дистанция между спрелите превозни средства при пожарен инцидент. Неспазането на тези изисквания може да доведе до по-бързо разрастване на пожара от едно превозно средство към друго.

Моделиране на аварийни събития в тунели

Изясняване на съществени мероприятия за намаляване на пожарната опасност в транспортен тунел може да се осъществи чрез няколко подхода, взаимно свързани и последователно изпълнени:

- Моделиране на рискови сценарии със специализиран софтуер и с подходящ математически апарат;
- Вентилационни мероприятия за отвеждане на дим и пожарни газове, за безопасна евакуация на хората, за осигуряване на достъп на пожарни и други спасителни групи за овладяване на инцидента;
- Моделиране на действието и ефекта на противопожарни мероприятия за охлаждане на засегната зона и недопускане на сериозни конструктивни нарушения.

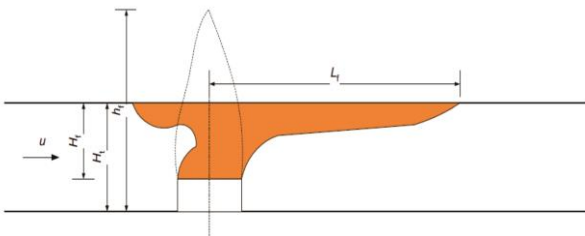
Моделиране със специализиран софтуер и с подходящ математически апарат

Моделирането на пожарни сценарии преминава през няколко етапа и зависи от параметрите на тунела (дължина, напречни връзки, трафик). В наредбата за проектиране на пътни тунели [17] оценката на риска се регламентира в зависимост от дължината и трафика в 5 категории. В първа категория се отнасят еднотръбни тунели с двупосочен трафик, без механична вентилация и с дължина от 400 до 1000m, а във втора – тези над 1000 m. В останалите три категории се класифицират двутръбни тунели с еднопосочно движение. Спрямо дължината се разделят както следва:

- III категория - от 400 до 1000 m;
- IV категория - от 1000 до 3000 m;
- V категория - над 3000 m.

За моделиране на пожари в тунел е необходимо да се изяснят следните параметри (фиг. 5):

- Източник на пожара (запалим материал) – скорост на отделяне на топлина, температура на пожарното огнище, видимост на разстояние от мястото на запалване, състав на пожарните газове, мощност на пожара [7,8,18];
- Диаметър на пожарното огнище (D_f), височина на пламъка (h_f), дължина на стратифицирания димен шлейф (L_f), време за достигане на тавана на тунела.



Фиг. 5. Параметри на пожар в тунел

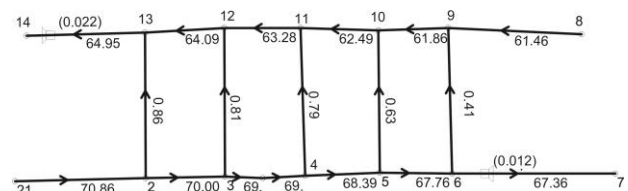
За всички категории пожари изброените по-горе характеристики трябва да се определят, като за тунели от I и II категория анализът на получените резултати е достатъчен като моделиране за оценката на риска.

За тунелите от другите три категории следва да се извърши моделиране със специализиран софтуер. Авторите на статията използват програмите на

американската компания Mine Ventilation Services INC (<https://www.mvsengineering.com/>), а именно:

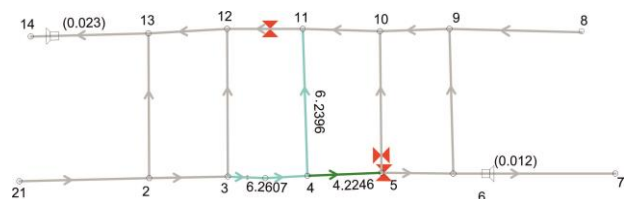
- VnetPC – моделиране на въздухоразпределението в тунела при зададени вентилаторни мощности в стационарен режим;
- Mfire и новата версия MfirePro+ - моделиране на пожар, отделяне на пожарни газове и топлина във времето (нестационарен режим) в тунела и свързващите галерии, както и вентилационни маневри за неутрализиране на аварийната ситуация.

Процесът на моделиране е представен на примера на еднопосочен двутръбен хоризонтален тунел с дължина 2750 m. През 500 m са изградени междинни връзки (свързващи галерии) между двете тръби на тунела. Предвидена е надлъжна схема на проветряване [3,20] с портални вентилатори. На фиг. 6 е показана мрежовата конфигурация на тунела.

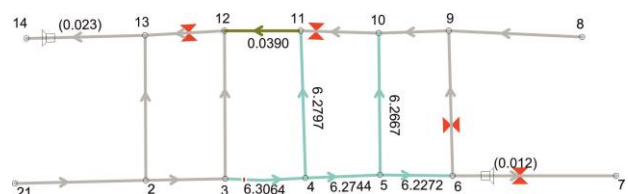


Фиг. 6. Топология на тунела

Моделира се запалване на лек автомобил в клон 3-4 – на около 900 m от входа на тунела. Пожарът е с мощност 6MW. На фиг. 7 е показано разпространението на димни газове – концентрация в частите на тунела след 10 и 20 min от началото на аварията. На фиг. 8 - в същите минути са показани температурите в участъците от тунела. При развитието на пожарната ситуация на 5 минути се обгазва третата напречна връзка, след което пожарни газове тръгват по непожарната тръба, а именно оттам трябва да се осъществи евакуацията на пътниците. Температурата в пожарното огнище 10 min след началото на пожара е 1291 °C.

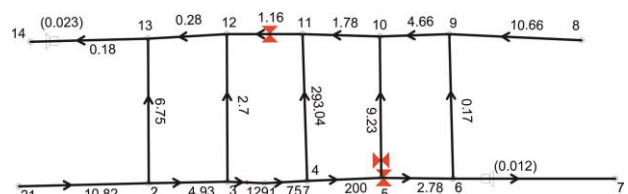


а) 10 min след началото на пожара



б) 20 min след началото на пожара

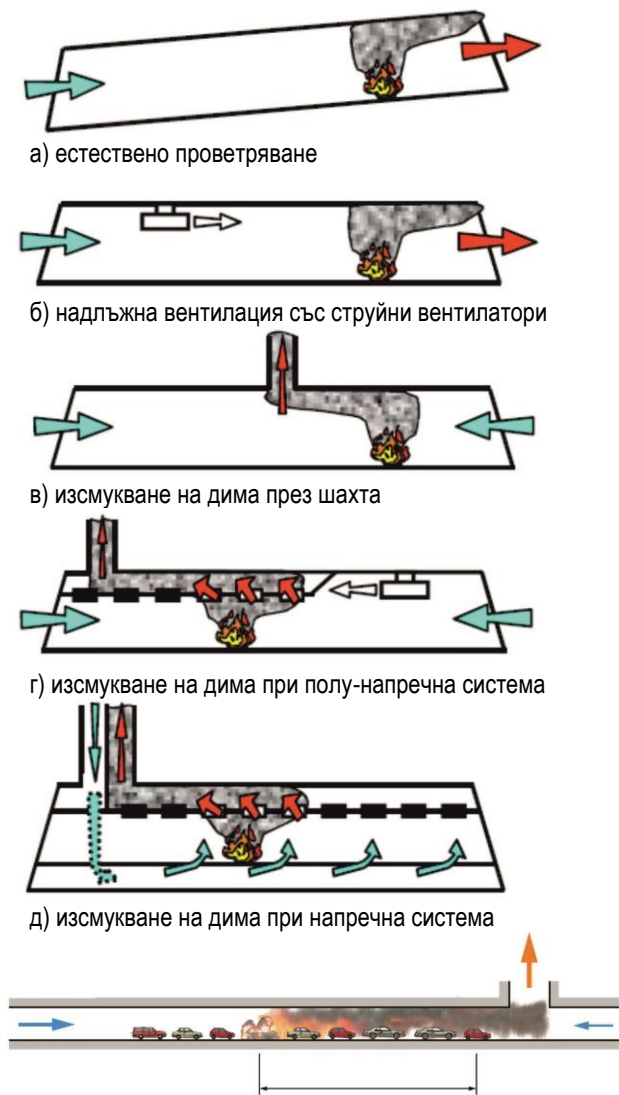
Фиг. 7. Разпространение на пожарни газове



Фиг. 8. Температура 10 min след началото на пожара

Моделиране на вентилационни мероприятия за отвеждане на дима

На фиг. 9 са показани възможни варианти за отвеждане на димни газове извън тунела [3]. Тези прийоми следва да се предвидят при оценката на риска от пожарни инциденти и да се включат в аварийния план на тунела. В пряка връзка с отвеждането на дима следва да се разглежда типа вентилация, която е проектирана, както и пожарогасителните инсталации в него.



а) естествено проветряване

б) надлъжна вентилация със струйни вентилатори

в) изсмукване на дима през шахта

г) изсмукване на дима при полу-напречна система

д) изсмукване на дима при напречна система

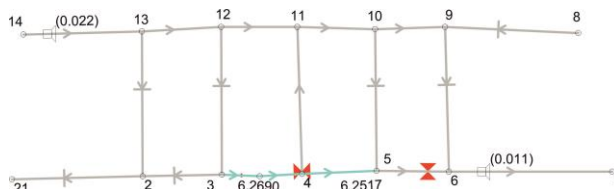
е) дължина на обгазената зона

Фиг. 9. Отвеждане на пожарни газове извън тунела

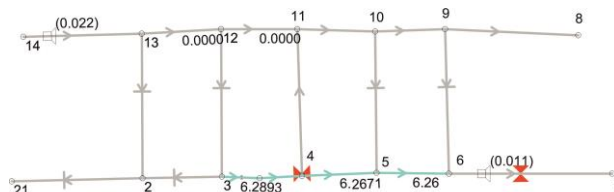
За примера на фиг. 6 с програма MFire се моделира следната вентилационна маневра:

- На 5-тата минута се реверсира вентилаторът в непожарната тръба, с което се осигурява чист въздух към евакуиращите се пътници;
- Също на 5-тата минута се отварят двете врати на втората съединителна галерия (клон 3-12).

На фиг. 10 е показано разпространението на димни газове 10 минути след началото на пожара и 10 минути след реверсията, а на фиг. 11 – още 5 минути след реверсията.



Фиг. 10. Концентрация на пожарни газове 10 min след реверсията



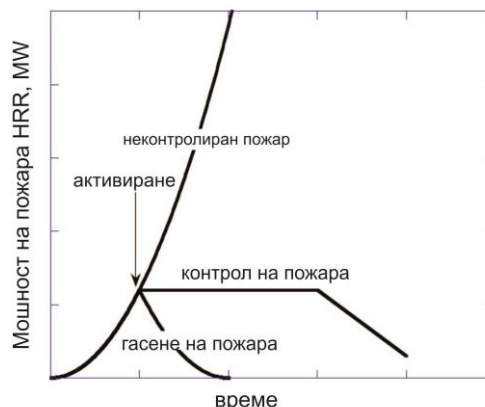
Фиг. 11. Концентрация на пожарни газове 15 min след реверсията

От показаните посоки на разпространение на димните газове става ясно, че пътят за евакуация е чист. Реверсията на вентилатора обръща посоката в непожарната тръба, като даже се обръща и посоката в първата свързваща галерия (клон 2-13). Формира се течение от чист въздух срещу евакуиращите се пътници по клон 3-12 и се намалява до минимум притокът на въздух към пожара.

Системи за гасене с вода и ограничаване разпространението на пожари в тунели

Пожарът в тунел не е нито пожар на открито, нито пожар в ограничено пространство. Той има елементи както от единия вид, така и от другия вид. В тунела винаги има насочено въздушно течение, за разлика от пожара на открито, но при пожар в затворено помещение няма допълнителен приток на кислород. От тези съображения прилагането на пожарогасителни инсталации има своите особености, които следва да се анализират при избора на подходяща система.

Потушаването на пожар е задача на пожарните служби. Пожарогасителните инсталации в тунела имат задача да трансформират неуправляем пожар в контролиран пожар (фиг. 12).



Фиг. 12. Задача на пожарогасителна инсталация в тунел

Активирането на инсталацията следва да се извърши възможно-най рано в процеса на увеличаване на мощността на пожара и да извърши следното [8,19]:

- Да намали топлинната мощност на пожара с което ще се намали вероятността да се запалят превозни средства в близост до пожара;
- Да се намали количеството и концентрацията на токсични газове;
- Да се защити конструкцията на тунела;
- Да се осигури достъп на пожарната за потушаване на пожара.

В международните документи [5], както и в националните наредби за изграждане на пожарогасителни инсталации в транспортни тунели няма твърдо указани изисквания и регламент. В много публикации [8,19] се анализират предимства и недостатъци на най-често срещаните пожарогасителни инсталации в тунели и в други обекти. Въпросът е до голяма степен открит и подлежи на изследвания, тестове и анализи.

Най-разпространените гасителни инсталации на база вода са т.нар. спринклерни или дренчерни инсталации [9, 10, 11, 12].

Принципът на работа на водните пожарогасителни системи (ПГС) [9,10,11,12] се базира на свойството на водата да прекратява горенето чрез охлаждане на горящия материал.

Спринклерната система [14] се състои от захранване с вода и една или повече спринклерни инсталации; всяка инсталация се състои от контролно-сигнално устройство и ред от тръби, снабдени със спринклерни глави. Спринклерните глави се монтират на определени места под тавана.

Спринклерите се задействат при предварително определени температури, за да изпускат вода в площта под тях. Потокът вода през сигналния клапан иницира пожарна тревога. В общия случай температурата на задействане се определя така, че да съответства на температурните условия на средата. Задействат се само спринклерите в близост до пожара, тези които са загряти. Спринклерната инсталация, с определени изключения, трябва да се разпростира в цялото помещение. Ефективното действие на спринклерните инсталации влияе върху бързото потушаване на пожара или постигане на управление на пожара в ранните му стадии.

Конвенционалните спринклерни пожарогасителни системи са едно от най-надеждните, икономични и безопасни средства за контролиране и потушаване на пожари. Те са безвредни за околната среда и безопасни за хората, но при поставяне в тунели следва да се изяснят възможностите за изграждане на такава инсталация [8].

Инсталациите за разпръскване на вода или така наречените дренчерни инсталации могат да бъдат подходящи в някои случаи за гасене на пожар, а в други случаи за предотвратяване на разпространение на пожар и могат да бъдат използвани самостоятелно или като допълнение към други форми на защита от пожар.

Инсталацията за разпръскване на вода се състои от захранване с вода и една или повече, нормално отворени разпръскващи дюзи; всяка инсталация се състои от контролно-сигнално устройство и тръбна редица, снабдена с разпръскващи дюзи.

Инсталациите за разпръскване на вода могат да бъдат монтирани за защита на сгради и обекти, при които се очаква бързо разпространение на огъня и водата е подходящо гасително вещество.

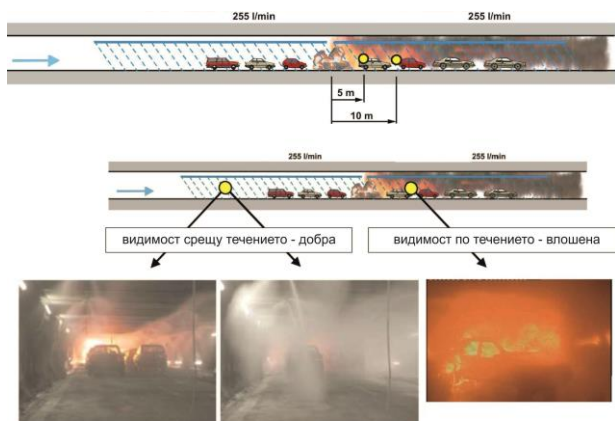
Друга система за пожарогасене в тунели, която все по-често се дискутира е автоматизирана система с водна мъгла (фиг. 13). Системите за пожарогасене с водна мъгла [19] са нов високоефективен метод за гасене с помощта на вода, който съчетава предимствата на газовите и конвенционалните спринклерни системи.



Фиг. 13. Система за водна мъгла в японски тунел

В Япония след пожара в тунел Нихонзака през 1979 г. такава система е задължителна за пътни тунели с дължина над 10 km, или за тунели с дължина над 3 km с голяма плътност на трафика (над 5000 PCU/24h). В Европа и в САЩ са известни само няколко приложения на този вид устройства, въпреки че резултати от изследвания и тестове са обнадеждаващи. Като голямо предимство може да се посочи ограничаване на разпространението на пожарни газове към колоната от автомобили зад пожара, но като недостатък се отбелязва влошаване на средата по пътя на евакуацията, както и отделянето на гореща пара в комбинация с дим (фиг. 14). Допълнителни проблеми може да възникнат при функциониране на всички елементи на системата (управление, помпи, дюзи, тръбопроводи) в условията на общо взето неблагоприятната и променлива през годината среда в тунела.

Системите с водна мъгла са подходящи за широк обхват от приложения. Използват се за гасене на пожари клас А, В и С: кабелни колектори/тунели, роторни турбини, трансформаторни подстанции, помещения с електрическо и електронно оборудване, химически предприятия, компютърни и телекомуникационни центрове, производствени помещения, машинни зали, двигатели и алтернатори, складове, архиви, тунели и др.



Фиг. 14. Действие на система с водна мъгла

Заклучение

Анализът на статистиката на пожарни инциденти показва недвусмислено, че системите за безопасност на транспортните тунели не винаги действат в синхрон при аварийно събитие. Изясняването на основните причини за пожари в тунели изисква моделиране на пожарния източник и характерни параметри за развитието на пожара. В тази връзка изясняването на подходящите методи и инструменти в зависимост от регламентираните в Наредбата за проектиране на пътни тунели категории е задача, върху която авторите ще продължат изследванията си. Важен елемент от осигуряване на безопасни условия в транспортните тунели е избор на подходяща система за пожарогасене в зависимост от конкретните параметри на тунела и пожарната опасност. Бъдещи изследвания са насочени към оразмеряване на характеристиките на тези инсталации – място и начини за монтиране на дюзите, размер на капките, синхронизиране с останалите системи за безопасност.

Литература

- [1] Case Study: A86 REAL SCALE FIRE TEST CAMPAIGN ASTRA, Road Tunnel Safety, 5th April 2006 TUNNEL VENTILATION AS A FIRE-FIGHTING MEASURE, Benefits, Drawbacks and Additional Measures, Alan Weatherill, Xavier Guigas, BG Consulting Engineers Ltd
- [2] www.promat-tunnel.com
- [3] O'Gorman S., Nuttall R., Purchase A., AN INVESTIGATION OF LONGITUDINAL VENTILATION FOR SHORT ROAD TUNNELS WITH HIGH FIRE HRR, 6th International Conference 'Tunnel Safety and Ventilation' 2012, Graz, pp. 149-155
- [4] Assessment of the Safety of Tunnels, Study, (IP/A/STOA/FWC/2005-28/SC22/29), IPOL/A/STOA/2006-26 PE 400.995
- [5] PIARC, Fires in Tunnels,

- [6] Carvel, R.; Marlair, G. "A history of fire incidents in tunnels". In Handbook of Tunnel and Fire Safety (Beard, A. and Carvel, R., Eds.), 3-41, Thomas Telford Ltd., London, 2005
- [7] Lönnermark A., (2005), On the Characteristics of Fires in Tunnels, PhD Thesis, ISBN 91-628-6637-0.
- [8] Häggkvist A., Fixed Fire Fighting Systems in Road Tunnels, An overview of current research, standards and attitudes, Luleå University of Technology, 2009, ISSN: 1402-1552; ISRN: LTU-DUPP--09/113--SE
- [9] БДС EN 12845:2004+A2 Стационарни пожарогасителни инсталации. Автоматични спринклерни инсталации. Проектиране, монтиране и поддържане.
- [10] БДС EN 12259-1:1999+A1:2001 Стационарни противопожарни системи. Съставни части на спринклери и системи за разпръскване на вода. Част 1 Спринклери.
- [11] www.synchron-s.com
- [12] СД CEN/TS 14816 Стационарни пожарогасителни инсталации. Инсталации за разпръскване на вода. Проектиране, монтиране и поддържане
- [13] http://www.lotsberg.net/
- [14] Т. Цветанов, Пожарна и аварийна безопасност на технологичните процеси, София, 1999
- [15] В. Чочев, Оперативна тактика за гасене на пожари, София, 2003
- [16] Цв. Милчев, Анализ на пожарната безопасност на тунел „Топли дол“ на АМ „Хемус“ при възникване на пожари на автотранспортни средства, превозващи ЛЗТ и ГТ, София, 2016 г.
- [17] Наредба № РД-02-20-2 от 21 декември 2015 г. за технически правила и норми за проектиране на пътни тунели, ДВ, бр.8/29.01.2016 г.
- [18] Договор 1998 (2011), "Симулационно моделиране за определяне на необходимия реверсивен дебит на главното проветряване в рудник "Челопеч", НИС на МГУ.
- [19] Starke H., Fire Suppression in Road Tunnel Fires by a Water Mist System – Results of the SOLIT Project, Fourth International Symposium on Tunnel Safety and Security, Frankfurt am Main, Germany, March 17-19, 2010.
- [20] Власева Ел., Вентилация на транспортни тунели, Изд. къща "Св. Иван Рилски", София, 2015, стр.96, ISBN 978-954-353-286-5.
- [21] Dog. МТФ-142/2015, МОДЕЛИРАНЕ НА АВАРИЙНИ СЪБИТИЯ В ТРАНСПОРТНИ ТУНЕЛИ, архив на МГУ-НИД, 2015.
- [22] Власева Ел., З. Динчев, ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЕСТЕСТВЕНАТА И МЕХАНИЧНА ВЕНТИЛАЦИЯ НА ТРАНСПОРТЕН ТУНЕЛ, Годишник на МГУ, 2015, том 58, стр. 67-72, Изд. къща „Св. Иван Рилски“, ISSN 1312-1820.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. „Руднична вентилация и техническа безопасност“.

ВЕНТИЛАЦИЯ НА СКЛАДОВЕ ЗА ПРОМИШЛЕНИ ВЗРИВНИ ВЕЩЕСТВА С ВЕТРОВЕНТИЛАТОРИ

Захари Динчев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; dinchev@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Проветряването на обекти със специален режим, като складове за промишлени взривни вещества е специфична задача, предопределена от особения режим на достъп от една страна и от друга – с изисквания за поддържане на определени микро-климатични условия в тях. Прилагането на механична вентилация предоставя специални изисквания към електрическите съоръжения и често пъти се избягва. Съгласно действащите правилници и инструкции вентилацията на складовете се извършва чрез инфилтрация и чрез естествено насочено проветряване посредством отваряне на прозорците и врати за определено време. Човешкият фактор определя възможността и целесъобразността на проветряването на складовете за промишлени взривни вещества, което води до незадоволителни резултати. Статията представя един особен подход – проветряване на такива обекти с не електрически, задвижвани от енергията на вятъра ветровентилатори. Анализирани са необходимите условия за прилагане на този подход - предварителни анализи, измервания и изчисления, съответствие с режима на работа и проветряване на складовете за промишлени взривни вещества. Представен е метод за избор на подходящи типоразмери и брой вентилатори за осигуряване на вентилацията с конкретни видове ветровентилатори. Даден е пример за оразмеряване на реални складове за съхраняване на промишлени взривни вещества.

Ключови думи: вентилация; естествено проветряване; ветровентилатори; складове за експлозиви; съхраняване на взривни вещества

WIND VENTILATION OF INDUSTRIAL EXPLOSIVES STORAGE FACILITIES

Zahari Dinchev

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

ABSTRACT. Ventilation of special facilities such as industrial explosive stores is a specific task predefined by the particular access regime, on the one hand and by the requirements for maintaining of exactly specified micro-climatic conditions therein, on the other hand. Mechanical ventilation is associated with special requirements in respect of electrical equipment, and often avoided its implementation. Under the current rules and instructions ventilation of stores is done through infiltration and directed by natural ventilation by opening windows and doors for a specified time. The human factor determines the possibility and advisability of ventilation of stores for industrial explosives, leading to unsatisfactory results. The paper discusses and presents one particular approach – ventilation of such premises by means of engineless wind driven ventilator. The necessary preconditions for implementation of such approach are analyzed – preliminary analyses, measurements and calculations, compliance with work regime and ventilation of explosive stores. Presented is a method for selecting the suitable windventilator and number of fans to provide ventilation. An example for windventilation of real stores for industrial explosives.

Keywords: ventilation, storage, industrial explosives, windventilator, natural ventilation, wind driven ventilator

Въведение

Настоящата статия представя идеята за осъществяване на вентилацията на складове за промишлени взривни вещества с ветровентилатори. Турбинните ветровентилатори се използват като ефективно средство за изсмукване на въздуха от затворени пространства (помещения), които нямат производствени разходи за електроенергия и поддръжка поради факта, че се задвижват от вятъра. През последните години се наблюдава увеличаване на използването на тези типове вентилатори за проветряване на производствени помещения, със специфични изисквания по отношение на вентилацията на обекта (фиг. 1).

Преди да се подходи към избор на подходящи съоръжения и ветровентилатори следва да се извършат някои предварителни анализи, разчети и измервания, като:



Фиг.1. Пример за използване на ветровентилатори

- **Анализ на обекта за проветряване;**
Обеми и разположения на помещението, конструктивни особености, температури и влажности, режими на работа на съоръжението като дейност и като начин на проветряване
- **Нормативни изисквания и съгласуваност;**
Целта е да се установят необходимите количества въздух за осъществяване на подходяща вентилация на обекта, както и да спазват специфичните изисквания по отношение на различни нормативни документи и стандарти.

- *Метеорологични измервания на мястото на обекта;*
Целта е да се изследват посоките и големините на вятъра, влиянието на релефа, да се установи връзка с други измервания от близки метеорологични станции, да се провери времето на безветрие, както и сезонните и денонощни колебания. Да се оцени ветровия потенциал на мястото на обекта за вентилация.
- *Приложими схеми и съоръжения за проветряване на обекта.*

Складове за промишлени взривни вещества

Складирането и кратковременното съхранение на взривни материали използвани за промишлени цели се извършва в специално обособени складове. Взривните вещества и материали се складира в различни помещения в които се извършват основните дейности свързани с нормалното функциониране на складовете. Най-често се складира промишлени взривни вещества и материали предназначени за използване в минната индустрия, като тротил и тротилови пресовки, грубодисперсни амонити (ГДА), амонити, нафто-селитрени експлозиви, капсул детонатори, детониращи и огнепроводни шнури и др. Складовете обикновено се изграждат на един етаж с елементи от лек материал и с подходящо закрепване с възможност за лесно изхвърляне при евентуална експлозия (фиг.2). Покривите се проектират от негорими материали и изделия, които трябва да са леки и лесно изхвърлящи се при взрив.



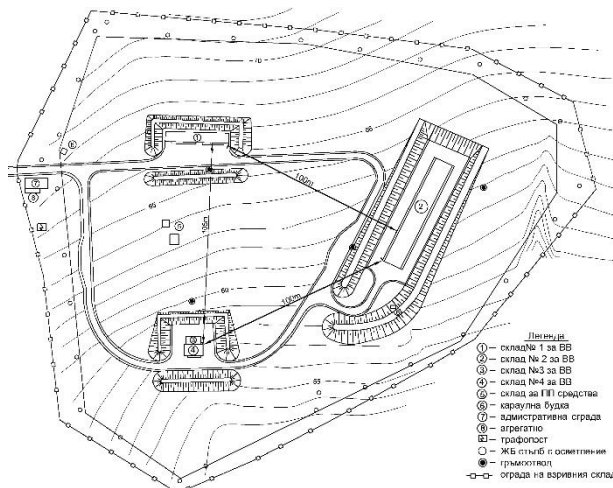
Фиг.2. Помещение на склад за промишлени взривни вещества

На територията на един склад (фиг.3) обикновено се изграждат няколко на брой обваловани помещения (сгради) в които се съхраняват отделните по вид взривни вещества и материали, отдалечени едно от друго на разстояние не позволяващо предаване на детонацията при евентуален взрив.

При складирането на промишлени взривни вещества и материали в помещенията на складовете за съхраняване се отделят основно азотни и серни оксиди, както и малки количества въглероден диоксид. Правилното съхраняване гарантира поддържане на характеристиките на материалите в оптимален за употреба вид. Вентилацията на такива складове трябва да осигури:

- Поддържане на концентрациите на вредности под безопасните нива, за осигуряване безопасни условия на труд на персонала, който извършва основните операции (разтоварване, пренасяне, складиране, почистване и проветряване на складовете и др.);

- Поддържане на подходящи микроклиматични условия (температура, относителна влажност, подвижност на въздуха, кратност на въздухообмена).



Фиг.3. Примерно разположение на сградите на територията на склад за промишлени взривни вещества

Изисквания към вентилацията на складовете

Прегледът на нормативните изисквания за проветряване на складове за съхранение на взривни вещества довежда до извода, че в няколко източника се третира различни проблеми, но липсва цялостна концепция за осигуряване на безопасни вентилационни условия.

В „Наредба № 2 от 10 юли 2000 г. раздел трети – Чл. 33. (1) е записано: „Отоплението, вентилацията и климатизацията на строежите за ВВООБ се проектират съобразно общите изисквания на Нормите за проектиране на отоплителни, вентилационни и климатични инсталации“. Те са публикувани в Бюлетин за строителство и архитектура (БСА), бр. 6, 7, 8 и 9 от 1986 г.; изм. и доп., бр. 6-7 от 1991 г., бр. 10 от 1993 г. и бр. 4-5 от 1994 г.), като е задължително да се спазват специфичните изисквания на наредбата.

По късно през 2005 година „Наредба № 15 от 28 юли 2005г. отменя нормите за проектиране на отоплителни, вентилационни и климатични инсталации предвидени в предходната наредба, като не дава ясна представа за вентилацията на подобен тип сгради.

Към момента в повечето складове липсва вентилация или тя се извършва чрез инфилтрация и напречно продухване. При извършване на проветряване, отговорникът на склада отваря прозорците и вратите, не напуска района на помещението, като му е предоставена задачата да определя възможността и целесъобразността на проветряването, а именно:

- забрана за проветряване при мъгла, дъжд, снеговалеж и висока относителна влажност на въздуха (85-100 %),
- забрана за проветряване по време на силен вятър, гръмотевици и бури;
- забрана за проветряване при температури на външния въздух над 30°C.

Полезно допълнение по отношение на изискванията за вентилацията може да се извлече от чл.16 на Приложение

№4 от Правилника по безопасността на труда при взривни работи:

- Чл.16. Подземните складове за взривни материали се проветряват с отделна въздушна струя, осигуряваща за 1 час 4-кратна обмяна на въздуха във всички изработки на склада.”

Друг норматив, на който можем да се позовем по отношение на количеството на въздуха нужен за проветряване на помещение съхраняващо промишлени взривни вещества, е параграф 28 от Приложение VIII на ПБТ в подземни въглищни рудници, според който количеството въздух се изчислява чрез израза:

$$Q=0,083V_{ск}, m^3/min \quad (1)$$

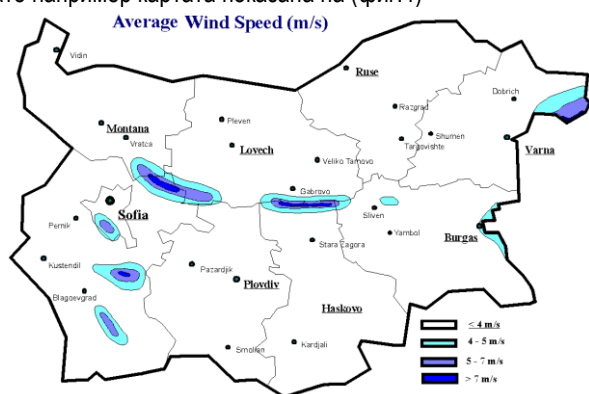
където: $V_{ск}$ е обемът на помещението в склада, m^3

В примерните решения, представени по-нататък в статията, са използвани идеите и регламентите в цитираните документи.

Метеорологични измервания

Метеорологични данни и измервания в България

По официални данни в България действат над 120 метеорологични станции, които регистрират скоростта и посоката на вятъра. Събраните данни от измерванията формират база данни от метеорологични наблюдения. Налични са данни за период от над 70 години, а за последните 10-15 години е създадена и автоматична база данни от метеорологични наблюдения със съвременни измервателни метеорологични станции. Институтът по хидрология и метеорология към БАН публикува статистически обработени данни от тези измервания, като например в табл.1. На базата на тези данни, се съставят карти на ветровия потенциал на територията на страната, като например картата показана на (фиг.4)



Фиг.4. Ветрова карта на България

Освен данните от измерванията на НИМХ при БАН в последните години се наблюдава и формиране на база данни с метеорологични измервания от други фирми и институции в и извън пределите на България. Обмена на информация, интернет и все по-достъпните автоматични метеорологични станции, като цена и възможности правят достъпни данни от много места в България, особено на места където има летища или други граждански обекти. Включването и достъпа на данни от някой космически

технологии (като наблюдения от сателити) също формират собствени бази данни вече с по над 10 години за метеорологичните наблюдения по света и в България, макар и в по едър мащаб като територия.

Използването на данни от неофициални източници крие рискове по отношението на проектирането на вентилационни системи и инженерни съоръжения поради факта, че в повечето случаи не са спазени изискванията на нормативните документи за метеорологични наблюдения¹. Данните от тези наблюдения може да служат за ориентир и следене на тенденции при наблюдаваните параметри и в много малка степен за проектиране. Обикновено скоростта на вятъра се измерва на височина 10 m над терена, като се отчитат стойности, усреднени за десетминутен интервал от време. В Съединените щати осредняването се прави за интервал от 2 минути, а в Индия — от 3 минути. Тези и други разлики се отразяват върху способността да бъдат сравнени данните от измерванията за ветровия ресурс на даденото място.

При проектирането на естествена и механичната вентилация за различни региони у нас се използват систематизирани таблични данни, които са на базата на над 40 – 50 годишни метеорологични наблюдения за съответните географски места. За съжаление тези данни не са актуализирани от близо 15-20 години с последните данни от метеорологичните наблюдения, което може да доведе до голям процент грешка при проектирането. Имайки предвид, че табличните данни са само за някои поголеми градове при съвременното проектиране на вентилационни системи ще е нужно да се търсят конкретни данни за метеорологичните наблюдения на мястото на изграждането им или да се търси подходяща взаимовръзка (корелация) с данни от най-близко стоящите метеорологични станции или дългогодишни наблюдения

В последните години се наблюдава и изменение на параметрите, като средни температури и скорости на вятъра, както и на други параметри в годините назад, което води до основателни въпроси за продължителността на ретроспективния период при използването на данните за проектирането. Някои автори смятат, че би трябвало да се актуализират постоянно данните и те да не бъдат по-стари от период 10-15 години. Това налага формирането на автоматични бази данни със съвременни метеорологични станции за измерване с голяма плътност на разположение, който да покриват все по обширни територии.

Обработка и систематизиране на метеорологичните данни

Наличните ветрови ресурси силно зависят от конкретното местоположение на обекта и заобикалящата го среда. Данните във времето от близките метеорологични станции статистически се обработват и обобщават. Например от метеорологичната станция в гр. Джебел са публикувани следните данни², показани в (табл.2.).

¹ WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION (WMO)

² Климатичен справочник за НР България, том IV Вятър. София, 1982

Таблица 2. Средномесечна скорост за гр. Джебел

Време в ден. [часа]	Средномесечна скорост на вятъра за три часа в денонощието												Год.
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
7	1.4	2	1.6	1.6	0.8	0.6	0.6	0.5	0.5	0.9	1.1	1.6	1.1
14	3.5	5.1	5.1	5.7	4.1	3.6	3.5	3.9	3.7	3.8	3.6	3.6	4.1
21	1.6	2.6	2.4	2.2	1.4	1.2	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	2	1.7

Използването на вече обработени данни води до ограничения за нуждите на проектирането на вентилационните системи, произтичащи от начина на събиране и статистическа обработка на данните.

Метеорологичните данни от НИМХ-БАН, макар и статистически обработени за даден период и конкретно местоположение, са с висока цена, а достъпа до „суровата“ база от данни е невъзможен или скъпо платен, което води до икономически неоправдани разходи за проектиране на вентилационни системи особено за малки обекти. Добра практика е измерването в реално време от метеорологична станция на мястото на обекта с което се осигурява възможност да се натрупа собствена база данни за конкретното място (разположение) и предоставя допълнителни възможности, за вида и начина на обработка на данните от измерванията.

Събиране и обработка на данни от метеорологични наблюдения

Една съвременна метеорологична станция (фиг.5) може да регистрира и запише голям обем данни. Данните се групират по различни показатели:

- Средни или максимални стойности на температура, атмосферно налягане, скорост на вятъра, посока;
- Дневни/нощни стойности на изброените по-горе характеристики;
- Месечни, сезонни, годишни характеристики и др.



Фиг. 5. Метеорологична станция Vantage Pro 2

От групирането и статистическата обработка на данните могат да бъдат получени различни параметри на микроклиматичните условия на дадено място за определени периоди.

Честотно разпределение на скоростите

Зависимостта на специфичната енергия на вятъра от третата степен на скоростта определя този параметър като ключов при определяне на ветровия капацитет. Вятърът се мени като големината и посоката за дадено място по сезони, по дни, по часове. Тези промени трябва да се отчетат при проектиране на използваемостта за нуждите на вентилацията.

Промените на вятъра за даден период от време се описват чрез функция на честотното вероятностно разпределение. Най-добре вариациите на вятъра се описват чрез вероятностното разпределение на Вейбул:

$$h(w_i) = \left(\frac{k}{c}\right) \left(\frac{w_i}{c}\right)^{k-1} e^{-\left(\frac{w_i}{c}\right)^k} \quad (2)$$

където: $h(w)$ е вероятността да има вятър със сила w ;

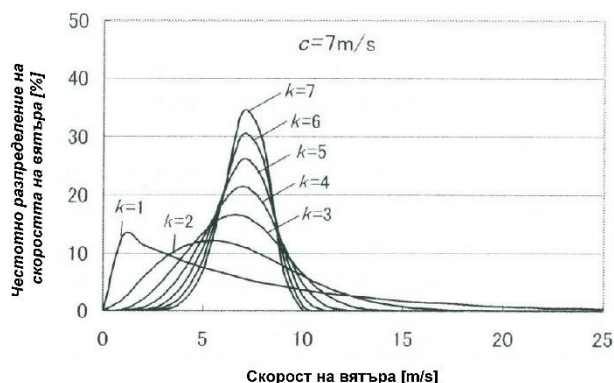
w_i – измерена скорост на вятъра, m/s;

c – коефициент на големината на скоростите, m/s

k – коефициент на формата на разпределението.

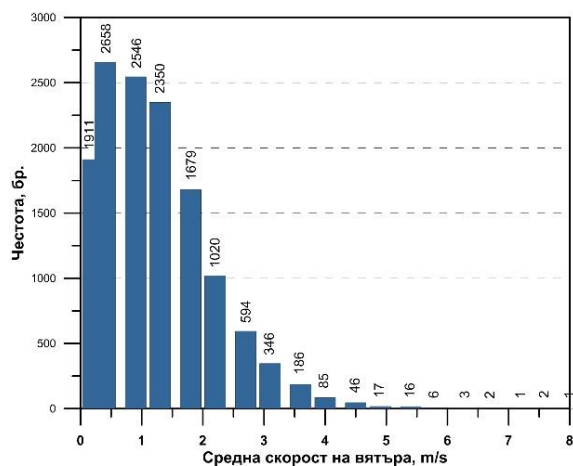
Коефициентите в разпределението на Вейбул имат следния смисъл:

- c - показва колко е "ветровито" на мястото на измерване и има директно отношение към средната скорост;
- k - е безразмерна величина, характеризираща групираността на данните около дадена стойност – колкото стойността на k е по-голяма толкова данните са групирани в тесен диапазон около пик в средата на определен интервал (фиг.6).



Фиг. 6. Влияние на коефициента „k“ при разпределение на Вейбул

Разпределението може да се превърне и в проценти или относителни единици, което е и по-често срещаното представяне. Скоростните интервали се представят със стълбове с различна основа в зависимост от натрупаната база данни, например 0,5 m/s (фиг.7). По ордината се нанасят честотите (или в часове или в проценти) на реализацията на този скоростен интервал в измерването.



Фиг. 7. Честотно разпределение на скоростта на вятъра.

Статистическата обработка за намиране на честотното разпределение на вятъра ни дава по-добра база за пресмятане и оценка на производителността на ветровентилаторите, която зависи както от скоростта на вятъра, така и от честотата и продължителността на появяването на тази скорост.

Корелация на данни от метеорологични наблюдения

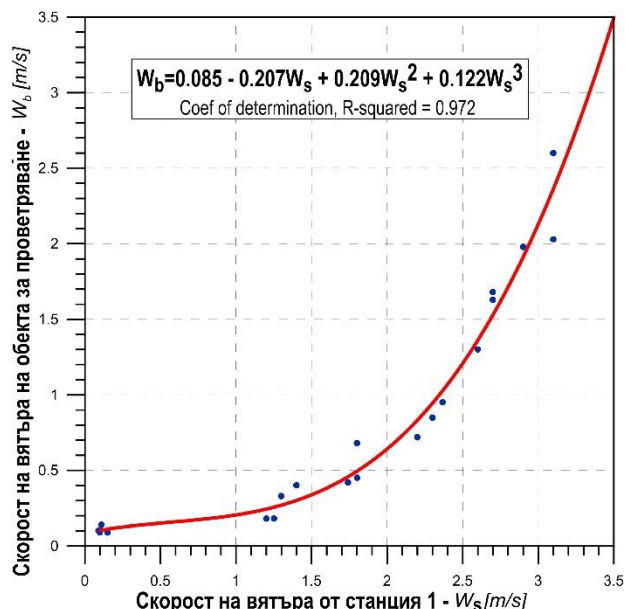
Предимствата на вятъра като енергиен носител (за добив на електрическа енергия или за използване при проветряване с ветровентилатори) се оценяват въз основа на ветровия ресурс, с който проектния обект разполага. Измервания е необходимо да се извършат точно на мястото, където се планира изграждане на ветровентилационна инсталация.

Когато не са налични достатъчно данни за формиране на честотно разпределение на вятъра, обикновено той се оценява на основата на изследвания за средната скорост на вятъра с продължителност не по-малко от 1 година. Не винаги обаче е удачно продължително измерване, а от друга страна може да са налични измервания в близост до обекта. Затова се търси връзка (корелация) между налични данни в близост до мястото и краткосрочни измервания на самия обект. В зависимост от конкретните условия корелация (фиг. 8) може да се търси по няколко начина:

- Налични данни от един, два или повече пункта за мониторинг, разположени в близост до обекта
- Липса на данни в широките граници на обекта и невъзможност за провеждане на собствени измервания в близост до конкретния обект, а само краткосрочни на самия обект;

Ветровентилатори

Използването на електрически съоръжения в складове за съхранение на взривни материали се избягва от съображения за сигурност и при специални изисквания (взривобезопасно изпълнение и др).



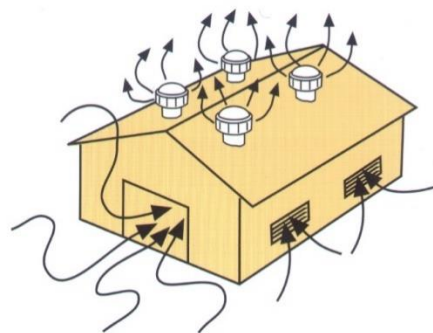
Фиг. 8. Корелация на данни между две станции

Една алтернатива е проветряване с ветро-вентилатори (фиг.9) - безмоторни съоръжения, задвижвани от енергията на вятъра. Скоростта на въздушното течение е определяща величина за използването на вятърната енергия, както беше коментирано по-горе. Действието на съоръжението е сигурно и просто. Даже и най-слаб вятър, достигнал до лопатките, предизвиква задвижване на турбината.



Фиг.9. Турбинни ветровентилатори

Центробежната сила, възникнала вследствие движението на турбината, създава частичен вакуум в нея, който предизвиква движение на въздушния поток от помещението към вентилатора и към външната атмосфера. Скоростта на въртене на турбината е пропорционална на скоростта на вятъра и не зависи от неговата посока (Динчев, 2013). Турбинните вентилатори засилват проветряването (фиг.10) през подпокривното пространство по активен и пасивен начин.



Фиг.10. Проветряване с ветровентилатори

Отворът на гърлото на вентилатора допринася за подобряване на съотношението входни/изходни отвори (пасивен начин), докато създадената механична и естествена тяга представлява активно средство за усилване на вентилацията. „Улавянето“ на вятъра прави ветровентилатора вятърна турбина, но изнасянето на въздуха от помещението чрез въртене на главината го оприличава на вентилатор.

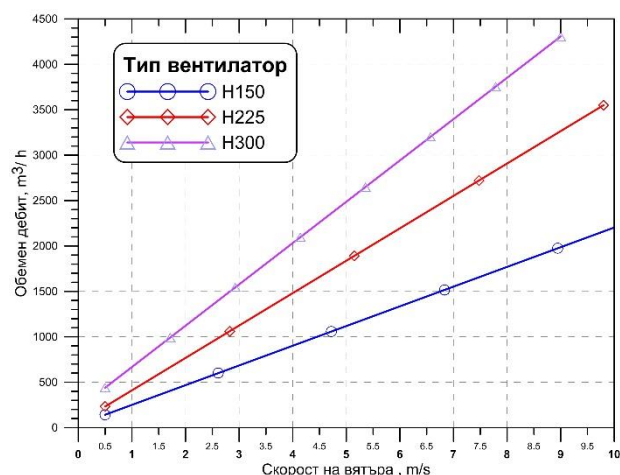
Ветровите покривни вентилатори са много леки (масата им е от 9 до 27 kg), но издържат силни ветрове – от порядъка на 240 km/h, като устойчивостта им на огън и на проникване на вода при интензивни валежи ги прави все по примамливи за осъществяване на специфични вентилационни задачи. Някои от предимствата при използването на ветровентилаторите са:

- ✓ Работят непрекъснато през цялото денонощие, с интензивност зависеща от скоростта на вятъра;
- ✓ Производителността на ветровентилатора не зависи от посоката на вятъра;
- ✓ Никакви или много малки експлоатационни разходи, включително и за ел. енергия;
- ✓ Практически безшумни както на мястото на монтажа така и в местата на изсмукване от помещенията, дори при високи скорости на вятъра;
- ✓ Пожаробезопасни и вътрешно взривобезопасни;
- ✓ Липса на вибрации по въздуховодите и конструкцията на сградата;
- ✓ При въртенето си повечето конструкции не генерират трептения на въздуха с честоти които да влияят негативно на човешкия организъм или птиците;
- ✓ Не пропускат вода и сняг дори при продължителни и интензивни валежи;
- ✓ Различни материали и покрития, в зависимост от химическата активност на изнасяните вредности, като киселинни пари и др.
- ✓ Възможност за пропускане на слънчева светлина през вентилатора за естествено осветяване на помещенията;
- ✓ Повече от 4 пъти по-леки от еквивалентните по дебит електрически вентилатори;
- ✓ Лесно се адаптират към различните покривни конструкции и наклони;
- ✓ Бързо възвръщане на вложените средства;
- ✓ Амортизационен период – по-голям от 15 години;
- ✓ Изработват се от висококачествени материали и елементи, което им гарантира дълъг „живот“ без промяна на характеристиките си. Атрактивен дизайн и различни цветове, съобразени с фасадата на сградата;

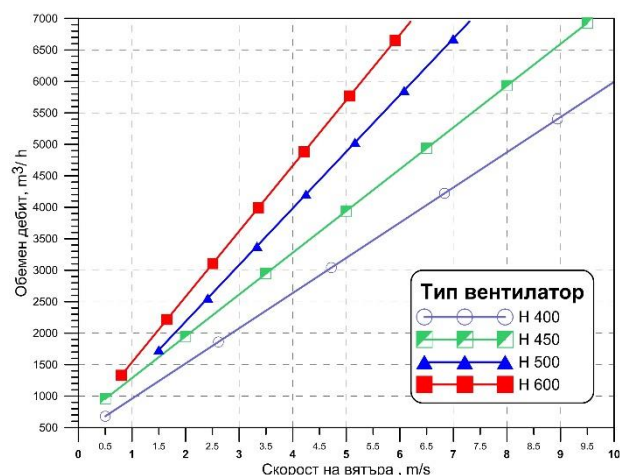
Дани за работата на ветровентилаторите при определени ветрови условия се предоставят от производителите. За турбинните ветровентилатори HURRICANE на фирмата Edmonds Pty Ltd в (Михайлов и др.,2007) са изведени зависимости между скоростта на вятъра W_a и изсмуквания дебит Q_v (табл.2), а на фиг.11 и фиг.12 са представени графично.

Таблица 2. Скорост на вятъра - дебит

Тип ветровентилатор	Обемен дебит Q_v , m ³ /h
H 150	$Q_v = 217,026 \times W_a + 33,49$
H 225	$Q_v = 356,76 \times W_a + 54,054$
H 300	$Q_v = 454,92 \times W_a + 212,53$
H 400	$Q_v = 559,24 \times W_a + 400,27$
H 450	$Q_v = 663,56 \times W_a + 624,01$
H 500	$Q_v = 899,65 \times W_a + 385,12$
H 600	$Q_v = 1040,49 \times W_a + 498,72$



Фиг.11. Характеристики на малък размер ветровентилатори на Edmonds Pty Ltd



Фиг.12. Характеристики на среден размер ветровентилатори на Edmonds Pty Ltd

През ветровентилатора протичат два потока – засмуквания дебит от проветрявания обект и част от ветровия поток, който навлиза в пространството между лопатките на турбината от наветрената страна и преминава през проицаемото работно колело. Във вентилатора двата потока се размесват и напускат работното колело от подветрената страна много добре смесени.

Потоъкът, който постъпва във вентилатора от проветрявания обект или помещение, се формира от ветровата тяга и естествената тяга. Ветровият поток зависи от скоростта на потока, който обтича ветровентилатора.

Оразмеряване на ветровентилация

Целта на оразмеряването на ветровентилацията за едно помещение на склад за промишлени взривни вещества е да се подбере правилния вид, типоразмер, брой и разположение на ветровентилаторите за осъществяване на проветряването. За постигане на този резултат е необходимо да се спазва следната последователност:

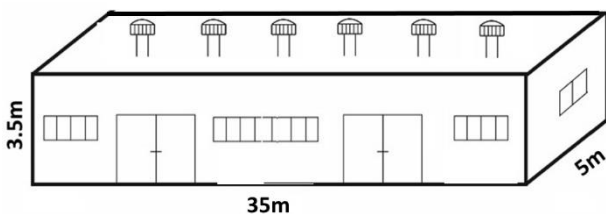
- **Стъпка 1** - Събиране, анализ и обработка на наличните метеорологични наблюдения и данни;
- **Стъпка 2** - Избор на вида на ветровентилаторите и изчисляване на количеството на засмукваният дебит от всеки един подходящ типоразмер ветровентилатор Q_a в зависимост от скоростта на вятъра W_a и честотата на появяване на скоростта на вятъра.
- **Стъпка 3** - Изчисляване на количеството въздух необходимо за проветряване на помещението съгласно нормативните изисквания и документи;
- **Стъпка 4** - Изчисляване необходимия брой ветровентилатори за всеки един типоразмер, необходими за вентилацията на помещенията на склада;
- **Стъпка 5** - Избор на размера, броя и разположението на ветровентилаторите.

Примерни решения

Пример 1

Да се оразмери ветровентилация на склад за взривни вещества находящ се в района на гр.Бургас. Да се избере подходящ типоразмер и да се пресметне необходимия брой ветровентилатори HURRICANE на фирмата Edmonds Pty Ltd.

Размерите на помещението (фиг.13) са дължина 35m, широчина 5m, и височина 3.5m. Обемът на помещението е $V=612,5 \text{ m}^3$. Необходимо е осъществяването на минимум 4 кратен въздухообмен на час.



Фиг. 13. Помещение на склад за ВВ за проветряване в ветровентилатори

Стъпка1

Обработка и систематизиране на метеорологичните наблюдения:

В района на склада за взривни вещества са проведени едногодишни метеорологични наблюдения. В табл.3 са дадени статистически обработените данни за скоростта на вятъра в района.

Стъпка2

Изчислява се количеството на засмукваният дебит от всеки един подходящ ветровентилатор Q_a в зависимост от скоростта на вятъра W_a и честотата на появяване на скоростта на вятъра, използвайки данните от (табл.2) и (фиг. 11 и 12). Например за вентилатор Н150 с уравнение:

Таблица 3. Честоти на вятъра

Скорост на вятъра, m/s	Абсолютна честота, бр.	Относителна честота
0	8731	0.167
0.4	5501	0.106
0.9	4801	0.092
1.3	5188	0.100
1.8	5107	0.098
2.2	4461	0.086
2.7	3862	0.074
3.1	3182	0.061
3.6	2788	0.053
4	2774	0.053
4.5	2122	0.041
4.9	1414	0.027
5.4	972	0.019
5.8	626	0.012
6.3	326	0.006
6.7	177	0.003
7.2	48	0.001
7.6	48	0.001
8.5	7	0.0001

$Q_v = 217,03 \times W_a + 33,49$, m^3/h при скорост $W_a=2,2\text{m/s}$ и относителна честота на появяване 0,086 получаваме дебит $43,7\text{m}^3/\text{h}$. Събирайки дебитите по отделните честоти на появяване на вятъра получаваме общият дебит засмукван от вентилатора в продължение на един час при даденото честотно разпределение на скоростта на вятъра. Данните от изчисленията за 4 типа ветровентилатори са представени в табл. 4

Таблица 4. Изчислени дебиту

W_a , m/s	Относителна честота	Дебит на вентилатора, m^3/h			
		H150	H225	H300	H400
0	0.167	0.0	0	0.0	0.0
0.4	0.106	12.7	20.8	41.6	65.8
0.9	0.092	21.1	34.5	57.3	83.2
1.3	0.100	31.4	51.5	80.0	112.2
1.8	0.098	41.5	68.2	101.0	137.8
2.2	0.086	43.7	71.8	103.8	139.5
2.7	0.074	45.9	75.4	106.7	141.5
3.1	0.061	43.1	70.8	99.0	130.2
3.6	0.053	43.6	71.6	98.9	129.1
4	0.053	48.0	78.8	108.1	140.3
4.5	0.041	41.1	67.5	92.0	118.7
4.9	0.027	29.8	48.9	66.2	85.2
5.4	0.019	22.5	36.9	49.8	63.8
5.8	0.012	15.5	25.5	34.2	43.8
6.3	0.006	8.8	14.4	19.2	24.5
6.7	0.003	5.1	8.3	11.1	14.1
7.2	0.001	1.5	2.4	3.2	4.1
7.6	0.001	1.5	2.5	3.4	4.3
8.5	0.0001	0.3	0.4	0.5	0.7
Общ дебит Q_a , m^3/h		456.9	750.3	1076	1439

Стъпка 3

Изчислява се количеството въздух необходимо за проветряване на помещението при зададената кратност на въздухообмена $N_k=4\text{h}^{-1}$

$$Q = V \cdot N_k = 612.5 \cdot 4 = 2450 \text{ m}^3/\text{h},$$

където $V = 35 \cdot 5 \cdot 3.5 = 612.5 \text{ m}^3$ е обема на склада за взривни вещества.

Стъпка 4

Изчислява се необходимият брой ветровентилатори за всеки един типоразмер по зависимостта $N_v = Q/Q_a$ и получаваме:

- За Н150 = 5.36 броя;
- За Н225 = 3.26 броя;
- За Н300 = 2.27 броя;
- За Н400 = 1.7 броя;

Стъпка 5

Избор на типа, броя и разположението на вентилаторите.

С оглед на геометричните размери на помещението се избира ветровентилацията да се осъществява с 6 броя вентилатори Н150, които да бъдат в един ред на еднакво разстояние от 5 метра един от друг. По този начин ще се извърши по-равномерно разпределение на изсмуквания дебит от склада, отколкото ако използваме 4 броя Н225 или 3 броя Н300.

Пример 2

Да се подбере и пресметне необходимият брой ветровентилатори HURRICANE за вентилацията на помещението на склад за взривни вещества с общ обем $V=432 \text{ m}^3$. Района на склада се намира в близост до гр.Бургас със средна скорост на вятъра от 2,4 m/s. Необходимо е осъществяване на минимум 4 кратен въздухообмен на час.

Решение:

Следвайки стъпките получаваме следните данни от изчисленията за броя и вида на ветровентилаторите представени в табл.5.

Таблица 5. Резултати от изчисленията

Кратност	Необходим дебит m^3/h	Скорост m/s	Брой вентилатори				
			H150	H225	H300	H400	H450
4	1728	2,4	3,12	1,90	1,32	0,99	0,78
5	2160	2,4	3,90	2,37	1,66	1,24	0,97
6	2592	2,4	4,68	2,85	1,99	1,49	1,17
7	3024	2,4	5,46	3,32	2,32	1,74	1,36
8	3456	2,4	6,23	3,80	2,65	1,98	1,56

От направените изчисления по-горе се вижда, че за осигуряването на препоръчителната кратност по-голяма от 4 са необходими за помещението на склада 2 броя **H225**, които осигуряват кратност на проветряването $N_k = 4;2$.

Ако изберем да монтираме 2 броя ветровентилатора **H300** или 3 броя **H225** то при дадените условия ще постигнем над 6 кратен въздухообмен на час. Окончателният избор се прави на базата на възможностите за монтиране на ветровентилаторите и надеждността на метеорологичните данни.

Заклучение

Вентилацията на обекти, в които работят, пребивават хора и/или се извършват технологични дейности, има за

цел да поддържа оптимална въздушна среда. Правилното проветряване на един обект изисква подаване, отвеждане, преместване или циркулация на определени обеми въздух в границите на помещението така, че температурата, влажността и чистотата на въздуха да се поддържат в определени граници, които са необходими за нормалното протичане на процесите и работата в даденото помещение.

За складове с опасни материали, при които е задължително да се спазва специален режим на достъп, но се налага проветряване за осигуряване на безопасни условия на съхранение, е подходящо това проветряване да се осъществява с ветровентилатори. Този подход е икономически и екологично изгоден, не е много популярен, което го прави актуален и с необходимост от допълнително популяризиране, подкрепено с допълнителни изследвания за допълване на характеристиките на различни типове ветровентилатори.

Литература

- Власева Е., З.Динчев М.Михайлов, *Ефективност на вентилационните схеми с ветровентилатори*, Годишник на Минно-геоложкия университет "Св. Иван Рилски" том 48, свитък II, Добив и преработка на минерални суровини, София, 2005, стр. 135-141
- Власева Е., М. Михайлов, З. Динчев, *Лабораторни изследвания на влиянието на метеорологичните фактори върху рационалната област на приложение на ветрови и обемни вентилатори в промишлената вентилация*, МТФ 28/2004, архив на НИС
- Динчев З. Дисертационен труд на тема: *Изследвания върху нетрадиционни методи и конструкции за проветряване на минни и индустриални обекти*, София, 2013
- Динчев З., М.Михайлов, Е.Власева. *Изследване на аеродинамичните характеристики на ветровентилатори за проветряване на подземни обекти*. Втора национална научно-техническа конференция "Технологии и практики при подземен добив и минно строителство", 07 – 10 ноември 2010 г., Девин. стр.204-213.
- Михайлов М., Ал. Крилчев, З. Динчев (2007), *Вентилаторни и температурни изследвания за подобряване на микроклиматичните условия на труд*, МТФ 63/2007
- Наредба № 2 от 10 юли 2000 г. *За проектиране на строежи, предназначени за производство и съхраняване на взривни вещества, огнестрелни оръжия и боеприпаси*
- Наредба № 15 от 28 юли 2005 г. *За технически правила и нормативи за проектиране, изграждане и експлоатация на обектите и съоръженията за производство, пренос и разпределение на топлинна енергия*, ДВ бр. 68.
- Правилник по безопасността на труда при взривни работи*. Министерство на труда и социалните грижи 1997г.
- Правилник по безопасността на труда в подземните въглищни рудници*, / В-01-01-01 /, София -1992
- Hurricane Turbine Ventilator. Technical Data Sheet 1027*. EDMONDS Pty Limited.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. „Руднична вентилация и техническа безопасност“.

КОНЦЕНТРАЦИЯ НА ВЪГЛЕРОДНИЯ ДИОКСИД В АТМОСФЕРАТА НА ЛЕКЦИОННА ЗАЛА С ЕСТЕСТВЕНА ВЕНТИЛАЦИЯ

Калинка Величкова, Майя Вацкичева, Пламен Савов

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, k.velichkova@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Въглеродният диоксид е един от важните параметри, определящи качеството на въздуха във вътрешната среда на помещения, включително учебните и лекционните зали. Повишаването му два и понякога доста повече пъти над приетата норма (400 ppm - 1000 ppm, съгласно DIN-1946-6) влияе неблагоприятно върху концентрацията на вниманието и умствена работа на обучаваните и преподавателя. За осигуряване и поддържане на приемливо ниво на концентрацията на CO₂ във въздуха на учебни зали и работни помещения е необходимо да бъде осъществявана постоянно или периодично вентилация на въздуха. В настоящата работа са показани резултатите от изследването на пространственото разпределение на концентрацията на въглеродния диоксид и температурата в две лекционни зали с обем 103 m³ и 300 m³. Освен това е проследена еволюцията на тези параметри в зависимост от броя на хората в залата и интензивността на естественото проветряване.

Ключови думи: Въглероден диоксид, качество на въздуха, естествена вентилация, вътрешна училищна среда

INDOOR CARBON DIOXIDE CONCENTRATION OF A LECTURE HALL WITH NATURAL VENTILATION

Kalinka Velichkova, Maya Vatzkicheva, Plamen Savov

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

ABSTRACT. Carbon dioxide (CO₂) is one of the important parameters determining air quality in indoor rooms including classrooms and lecture halls. Its raising twice and sometimes a lot more times than the accepted norm (400 ppm - 1000 ppm, according to DIN-1946-6) adversely affects the concentration of attention and mental work of the students and the teacher. To provide and maintain an acceptable level of CO₂ concentration in the air in classrooms and workplaces it is necessary to performed continuously or periodically air ventilation. In the present work the results of the study of the spatial distribution of the carbon dioxide concentration and temperature in two lecture halls with a volume of 103 m³ and 300 m³ were presented. Furthermore, the evolution of these parameters depending on the number of people in the hall and the intensity of natural ventilation was tracked.

Keywords: Carbon dioxide, indoor air quality, natural ventilation.

Въведение

Качеството на въздуха в затворени помещения се определя като необходимия на човек свеж и приятен въздух, който да не вреди на здравето му, да има положително въздействие и да стимулира работата му и да повишава производителността му (Fanger, 2006).

Влиянието на състава на въздуха в закрити помещения върху човешкото здраве е бил обект на целенасочени научни изследвания от преди 150 години, още с възникването на науката за хигиената (Sundell, 2004; Бояджиев, 1990). Чистотата на въздуха в помещения и офиси оказва въздействие и върху качеството на дейността, която работещите в тази среда извършват (Wargocki et al., 2006; Liu et al., 2010; Satish et al., 2012).

Съвременните изисквания за енергийно ефективно ново строителство и обновяване на стари сгради с оглед намаляването на консумацията на енергия и свързаните с това разходи свеждат до минимум естествената обмяна на въздух чрез инфилтрация. Това налага необходимостта от допълнително проветряване на помещенията.

Основните замърсители на атмосферата във вътрешната среда на помещенията имат източници, намиращи се предимно в самите сгради. Това са най-вече обитателите, които издишат обогатен на въглероден диоксид (CO₂) въздух. Съдържанието на въглеродния диоксид в околната среда варира между 0,03 % (300 ppm) и 0,06% (600 ppm) в зависимост от района. В издишания от човек въздух то е около 4,5% (<http://solbulgaria.eu/safe/L%20CO2.pdf>). Други замърсители са емисиите от строителните материали, мебелировката, бои, разтворители и т.н., интензивността на които намалява до нула в рамките на няколко месеца.

Скоростта, с която човек генерира CO₂, зависи от продължителността и интензивността на физическата и мозъчната активности, както и от стреса (Lazović et al., 2015). Продължителното излагане на атмосфера с повишена концентрация на въглероден диоксид причинява влошаване на вниманието, влияе негативно върху степента и продължителността на концентрацията, увеличава разсеяността, води до главоболие и по-бърза уморемост на обитателите (Wargocki et al., 2006).

Поради тази причина концентрацията на въглероден диоксид широко се използва като един от показателите на качеството на вътрешната атмосфера в офиси, работни помещения и особено в училища.

Голямата плътност на обитаване на класните стаи, възрастта на обитателите и целта, за която те са там, прави проблемът за качеството на въздуха във вътрешната среда на училищата изключително важен. Продължителното излагане на замърсен въздух може да доведе до трайни здравословни проблеми. Освен това, качеството на въздуха във вътрешната среда на училищата трябва да подобрява качеството на обучението на учащите се (Fanger, 2006), т.е. способността им да възприемат, разбират и научават преподавания материал, а също и постиженията им. Резултатите от изследванията на Hescong Mahone Group, California Energy Commission (2003) потвърждават положителното влияние на въздух с добри параметри върху здравето на децата и училищната им активност във всички форми.

Концентрацията на CO₂ в атмосферата на затворени помещения може да се намали чрез естественото им или механично им проветряване (вентилация). Естествено проветрени помещения са тези помещения, в които топлинните условия се регулират предимно от самите обитатели чрез отваряне и затваряне на прозорци.

Интензивността на проветряване силно влияе върху темпа на изменение на качеството на въздуха в обитаемото пространство, а също така и на топлинния комфорт на обитателите (Celis et al., 2009).

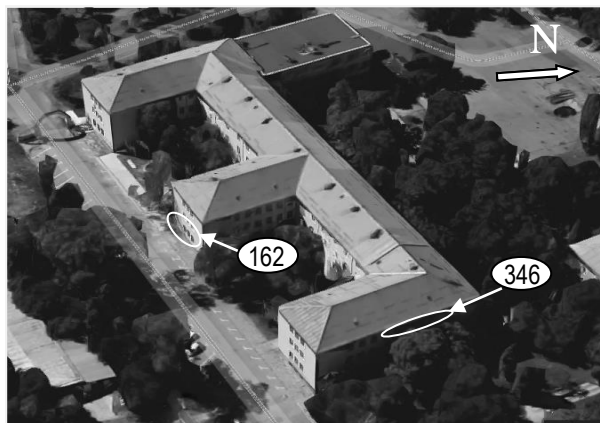
На фона на големия брой изследвания върху факторите и начините, по които те влияят върху качеството на атмосферата във вътрешната среда на училищата, подобни изследвания за качеството на въздуха във висшите учебни заведения липсват.

Целта на настоящата работа е да се анализира качеството на въздуха в две лекционни зали, с различна големина, различно изложение и различна обкръжаваща среда, в продължение на 90 минути при нормални условия (по време на лекция) и в условия на психически стрес (при провеждане на изпит) чрез измерване на концентрацията на въглеродния диоксид и зависимостта ѝ от наличието и интензивността на проветряването и броя на студентите в залата.

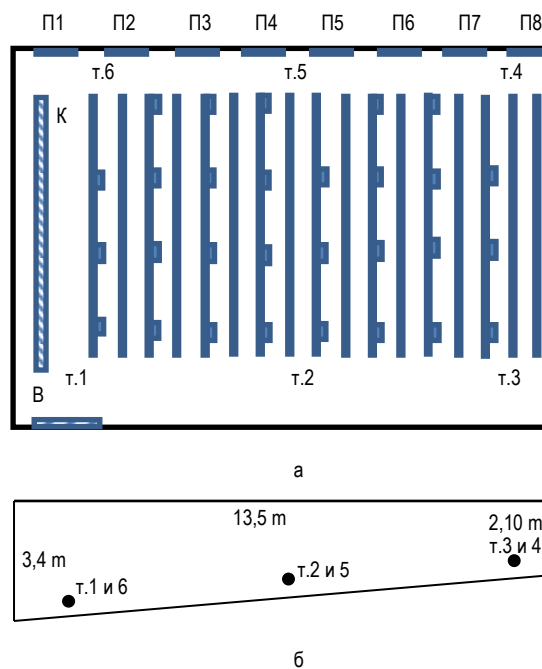
ЕКСПЕРИМЕНТ

Лекционни зали

За експеримента са избрани две лекционни зали на МГУ "Св. Иван Рилски" – зала 162 и 346 на Геолого-проучвателния факултет, които се различават по големина, по изложение, по височина над земното ниво, както и по вида на терена, с който са в съседство. На Фиг. 1 е показано тяхното разположение.



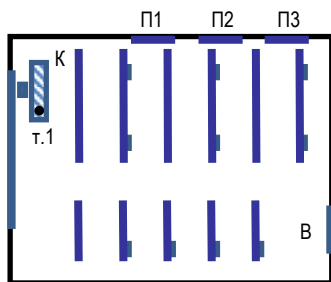
Фиг. 1. Разположение на залите, използвани в експеримента. (<https://www.google.bg/maps>)



Фиг. 2. а) Схема на лекционна зала 346 с означение на заетите места: П1 до П8 – прозорци, К – катедра, В – врата; 1, 2, 3, 4, 5, 6, – точки на измерване; б) профил на залата.

Зала 346 се намира на трети етаж, ориентирана е на североизток, прозорците ѝ гледат към вътрешния двор на Минно-геоложкия университет, с обилна дървесна растителност. Размерите ѝ са: ширина 8,20 m, дължина 13,50 m, височина в мястото на катедрата 3,40 m, височина в срещупложния край на залата 2,10 m. Подът има денивелация 1,30 m. Обемът на стаята е 304 m³. Има 8 прозореца, всеки с отваряема площ 1,2 x 1,2 m². Схема на залата с точките за измерване на концентрацията на въглеродния диоксид е показана на Фиг. 2 а, б.

Лекционна зала 162 се намира на първия етаж и е ориентирана югозападно. Пред трите прозореца (1,2 x 1,2 m² отваряема площ) на залата има асфалтирана улица, която се използва и като паркинг през деня. Зала 162 е три пъти по-малка от зала 346 с размери: ширина 4,80 m, дължина 5,80 m, височина 3,70 m и обем 103 m³. Залата няма денивелация. Схемата ѝ с разпределението на студентите е показана на Фиг. 3.



Фиг. 3. Схема на лекционна зала 162 с означение на заетите места: П1 до П3 - прозорци, К - катедра, В - врата; 1 - точка на измерване.

Използвани уреди и метод за обработка на данните

Измерването на концентрацията на въглероден диоксид е проведено с портативен анализатор-логер на въздуха TROTEC BZ30. Устройството едновременно измерва и записва концентрацията на CO_2 ($0 \div 9999$ ppm, с точност $\pm 5\%$), температурата T ($-5 \div +50^\circ\text{C}$, с точност $\pm 0,1^\circ\text{C}$) и относителната влажност RH ($0.1 \div 99.9\%$, $\pm 0,1\%$). Беше направена проверка на стойностите на концентрацията на CO_2 , получена чрез осредняване на измерванията върху триминутен и едноминутен интервали. За двата интервала се получи достатъчно близки стойности. Затова се прие концентрацията на CO_2 да е осреднената върху едноминутен интервал стойност.

Динамичните (времените) зависимости са записани в т.6 в зала 346 и в т.1 за зала 162 (Фиг. 2 и Фиг. 3).

Условия на провеждане на експеримента

Най-напред беше проведено предварително изследване на концентрацията на CO_2 в зала 346 (празна) в 16 различни точки (3 до дъската, по 3 на първата, деветата и шестнадесетата банки и 2 в двата ъгъла в най задната част на залата). Освен това, предварителните измервания покриваха четири различни нива в измерителните точки: под, на височини 45 cm, 85 cm и 190 cm над пода. На базата на анализ на стойностите от тези измервания и изводите от работата на Shuzhao et al. (2010) височината 85 cm над пода на залата (нивото на издишания от присъстващите въздух) бе избрана като подходяща за провеждане на експеримента и шестте точки, показани на Фиг. 2.

Измеренията в зала 346 са направени при следните условия (режими): празна зала и затворени прозорци (M1); празна зала и всички прозорци отворени (M2); 31 човека в залата и затворени прозорци (M3); 31 човека и проветряване само с осми (П8) отворен прозорец (M4); 27 човека и проветряване с първи (П1) и осми прозорец (M5); 25 човека и проветряване с първи, четвърти (П4) и осми прозорец (M6). Две изследвания са проведени по време на лекция през март (15.03.2016 г. и 18.03.2016 г.) и две – по време на изпит през май (31.05.2016 г.) и юни (06.06.2016 г.). През март времето беше топло и сухо ($T = 21 \div 22^\circ\text{C}$, RH = 28 \div 29 %), а през май-юни – топло, с по-висока влажност ($T = 23 \div 24^\circ\text{C}$, RH = 55 \div 56 %).

Поведението на концентрацията на CO_2 във времето е проследено след започването на часа (изпит, лекция) в

отсъствие на вентилация и при вентилация с различна интензивност – при условие M4, M5 и M6.

В 162 зала е изследвано само времето поведение на концентрацията на CO_2 по време на изпит при проветряване зала само с един (П3) отворен прозорец. Експериментът е проведен на 01.06.2016 г. ($T = 23^\circ\text{C}$, RH = 56 %).

Студентите са разпределени равномерно по време на изпит (Фиг. 2, а, Фиг. 3) а по време на лекция бяха заети първите банки.

Метод на обработка

При анализа на експерименталните данни допуснахме, че въздухът в залите е добре смесен (хомогенен). Концентрацията на CO_2 в началото на измерването е отбелязана с C_0 . Въглеродният диоксид в залите се определя от издишания от обитателите CO_2 , характеризирани чрез скоростта на генерация (G); въглеродния диоксид, който се втича в стаята отвън, характеризирани с концентрацията C_v , и въглеродния диоксид, който изтича от стаята навън, характеризирани с концентрацията C . Уравнението за масовия баланс е

$$VdC = Gdt + QC_vdt - QCdft, \quad (1)$$

където Q е обмяният с външната среда въздушен поток за време една секунда.

Разгледани са два частни случая:

1. В залата има студенти и не се проветрява ($Q = 0$). Уравнението на масовия баланс има вида

$$VdC = Gdt. \quad (2)$$

Ако приемем, че скоростта на генериране на CO_2 не се променя с фактори, зависещи от времето, решението е

$$C = C_0 + \frac{G}{V}t. \quad (3)$$

2. Залата се проветрява ($Q \neq 0$). Тогава концентрацията на въглеродния диоксид ще се изменя експоненциално с времето

$$C = C_v + \frac{G}{V} - \left(C_v + \frac{G}{V} - C_0 \right) e^{-\frac{Q}{V}t}. \quad (4)$$

Чрез апроксимация на експерименталните данни в режим M3 може да се оцени скоростта на генериране G на CO_2 , а в режим M4, M5 и M6 – скоростта на обемния поток Q .

Резултати и дискусия

Измервания на CO_2 в измерителните точки

Резултатите от измерванията на CO_2 в различни точки на зала 346 са представени в Таблица 1.

Таблица 1.

Концентрация на CO₂ в шестте точки на измерване. Условието на експеримента и съответните им означения са описани в текста.

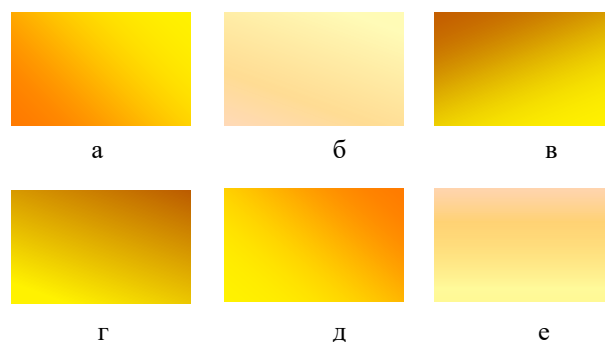
31.05.2016 г., зала 346, 11-13 h, 15 човека, изпит						
Точка на измерване	CO ₂ , ppm					
	M1	M2	M3	M4	M5	M6
1	581	-	929	956	722	-
2	516	-	922	991	712	-
3	544	-	911	908	721	-
4	550	-	858	792	701	-
5	515	-	849	740	692	-
6	516	-	894	735	639	-
средно	537	-	893	854	698	-
отвън	450					
06.06.2016 г., зала 346, 10 -12 h, 31 човека, изпит						
1	520	452	854	960	612	493
2	510	446	881	993	622	504
3	485	432	928	1012	666	515
4	467	427	981	1116	691	535
5	467	434	1018	1107	664	546
6	471	435	1040	1048	622	537
средно	487	438	950	1039	646	523
отвън	400					

Разпределението на CO₂ от опита на 31.05 е сравнително равномерно в залата. Ако всеки присъстващ отделя при нормално състояние по 200 ml/min, както е показано от Дубровский (2002), и този издишан CO₂ се разпределя равномерно в залата, то изменението в концентрацията на отделните места ще се повиши от 364 ppm до 483 ppm. Както се вижда, това е повече от изменението в съответната измерителна точка, които са в интервала 308 – 406 ppm. Следователно хората отделят малко по-малко от посоченото в литературата. Това показва, че в рамките на грешката нямаме друг източник на CO₂, освен присъстващите в залата хора. От данните се вижда също, че след отварянето на П8 за 13 минути става преразпределение на CO₂ в залата, при това в местата, близки до външната стена, тя намалява, а в другите точки слабо нараства, т.е. по-замърсени се оказват местата до вътрешната стена. Отварянето на още един (П1) прозорец допълнително намалява концентрацията на CO₂ с 9% до 14%.

За нагледност разпределението на концентрацията на CO₂ в измерителните точки, отчетени на 06.06, е показано качествено на Фиг. 4. От сравняването на стойностите в Табл. 1 ясно се вижда, че нарастването на концентрацията на CO₂ в залата е по-силно, отколкото това в експеримента от 31.05, където броят на обитателните е два пъти по-малък. Втората основна разлика е в динамиката на разпределението на CO₂. Да отбележим, че поради малкия брой студенти на 31.05, макар и равномерно разпределени, те са настанени до 9 банка включително, докато на 06.06 – те заемат местата до 16 банка включително, т.е. цялата зала.

Разпределението на CO₂ в залата преди началото на часа е близко до равномерното, подобно на отчетеното за

31.05, но с малко по-ниски стойности, поради по-ниската концентрация на CO₂ във външната среда. По-високо е съдържанието на CO₂ в ниската вътрешна страна на залата, към стената (т.1). Намаляването на CO₂ към двата съседни ъгъла е с около 10%, като концентрацията на газа покрай външната стена (в т.4, т.5 и т.6) слабо намалява в посока към по-високия край на залата. Това е логично, като се вземе предвид, че CO₂ е по-тежък от въздуха и се утаява в по-ниските места на помещението. Началното проветряване на залата не променя пространственото разпределение на концентрацията на CO₂, а само понижава стойността ѝ, като все пак тя остава с около 10 % по-висока от външната. Най-голяма е разликата на съдържанието на CO₂ (до 5,5 %) между т.1 и т.5, която е наполовина от случая на непроветрената зала (11 %).



Фиг. 4. Качествено представяне на концентрацията на CO₂ и изменението ѝ при промяна на условията: а) M1; б) M2; в) M3; г) M4; д) M5; е) M6. По-тъмните участъци отговарят на по-високи стойности на CO₂.

По време на 21-минутната работа на студентите в невентилираната зала концентрацията на CO₂ силно нараства за всяка от измерителните точки (от 1,5 пъти за т.1 до 2,4 пъти за т.6), а пространственото ѝ разпределение се променя, като по-високата концентрация е в по-ниската част на стаята, но до прозорците (Фиг. 4, в). Неравномерното нарастване на концентрацията CO₂ в различните точки и промяната на разпределението ѝ спрямо началото на часа е свързана с по-високата температура на издишания въздух от тази в залата и причинената от температурната разлика и различната концентрация на CO₂ циркулация.

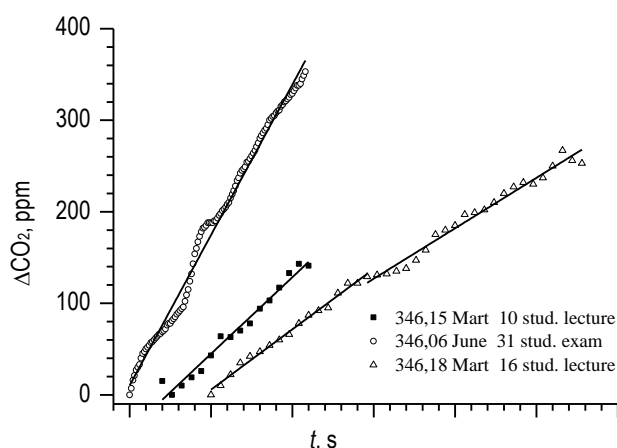
Първото не много интензивно проветряване на залата при непроменен брой студенти променя отново пространственото разпределение на CO₂, като по-замърсени се оказват местата до външната стена (т.4, т.5 и т.6) и най-замърсено е мястото в близост до отворения прозорец – т.6 (Фиг. 4, г), където концентрацията на въглеродния диоксид достига с 16% по-висока стойност. Разпределението на температурата в залата повтаря това на CO₂, а интервалът, в който тя се изменя, е до 0,7°C. Освен това, температурата в залата става по-висока от тази на външния въздух. Разликата във вътрешната и външната температури води до възникването на движение на въздуха поради т.н. коминен ефект. Отварянето и на П1 12 минути по-късно води до намаляване на концентрацията на CO₂ с 34 – 40 %, по-силно изразено в местата до външната стена на залата, като не променя разпределението ѝ. Температурата има почти равномерно

разпределение, с 0,2-0,3°C е по-висока до външната стена и горният външен ъгъл на залата. Известно е, че максималната дълбочина, до която въздухът прониква в залата, при едностранен отвор е два пъти височината ѝ на мястото където е прозорецът, т.е. около 4 m (http://www.eneffect.bg/images/upload/GV-4_MP_zmg.pdf). Тъй като основата на П8 е на пода, по-студеният ($T = 23^{\circ}\text{C}$) и свеж външен въздух достига близките до вътрешната стена места, а по-топлият и обогатен на CO_2 въздух, издишан от обитателите, се изтласква към отворения прозорец и навън. Тези движения много добре се съгласуват с експерименталните данни за разпределението на температурата и концентрацията на CO_2 в режим М4 и М5. Отварянето на средния (П4) прозорец не променя характерът на разпределението на CO_2 в залата, но допълнително понижава концентрацията му с още 14 – 23 % - стойностите на концентрацията на въглеродния диоксид достигат нива с около 10% по-високи от тези в режим М2 и такова, каквото е било след началното отваряне на залата – режим М1.

Като използваме средните стойности на C_v , C и уравнението на масовия баланс сме оценили коефициента на генерация G - 506 $\text{ml}/(\text{min.p})$ за 31.05 и 236 $\text{ml}/(\text{min.p})$ за 06.06; скоростта на въздушния поток Q в режим М4 - съответно 22,6 $\ell/(\text{s.p})$ и 3,9 $\ell/(\text{s.p})$; в режим М5 - съответно 31 $\ell/(\text{s.p})$ и 30 $\ell/(\text{s.p})$; и режим М6 - 42 $\ell/(\text{s.p})$. Оценките показват, че в експеримента на 06.06, когато плътността на обитаване е два пъти по-голяма, проветряване само с един прозорец е абсолютно недостатъчно за осигуряване на свеж въздух. Режимите М5 и М6, обаче, осигуряват достатъчно добро освежаване, тъй като са 4-6 пъти над необходимата норма от $7 \div 10 \ell/(\text{s.p})$ (ASHRAE 62-1989).

Динамични измервания при условие М3

Поведението на концентрацията на CO_2 с времето в режим М3 е показано на Фиг. 5.



Фиг. 5. Изменение на концентрацията на CO_2 (над фона) в режим М3. За прегледност, кривите са отместени по оста на времето. Едно деление по оста на времето е равно на 100 s.

Както и трябва да се очаква, концентрацията на CO_2 нараства с по-висока скорост, когато броят на обитателите в залата е по-голям (в случая 2 - 3 пъти). Прави впечатление, че нарастването на CO_2 е по-голямо за 15.03 при плътност $0,03 \text{ m}^{-3}$, отколкото за 18.03 с плътност $0,053 \text{ m}^{-3}$. Това може да се дължи на факта, че 15 - 20

минути след начална лекция студентите са започнали да решават задачи. Възможно е по-интензивната дейност на мозъка на студентите по време на изпит да дава малко по-голям принос в нарастването на CO_2 в залата и на 06.06. Изчислените стойности на скоростта на генерация на CO_2 са представени в Таблица 2.

Таблица 2

Температура, влажност и скорост на генериране на CO_2 в режим М3 за зала 346.

Дата	час	T, C	RH %	G, ml/(min.p)
15.03.16, лекция, неравномерно разпределени, повече долу	10:00- 10:15	23,5 - 22,4	25,8 - 28,4	299
18.03.16 лекция неравномерно разпределени, повече долу	9:15 - 9:30	21,0 - 21,1	26,8 - 28,7	167
	9:31 - 9:52	21,1 - 22,5	28,7- 29,3	140
06.06.16 изпит (31 човека) равномерно разпределени	10:00 - 10:21	23,4 - 24,3	55,6 - 55,4	188

Отличието в стойностите на G на различните дати според нас са свързани главно с различния начин на разпределение на студентите в залата, динамиката на температурата и движението на издишания CO_2 в резултат на температурния градиент и дифузията, и в по-малка степен с разпределението на CO_2 преди началото на часа. Високата стойност на G на 15.03 може да се дължи на факта, че по време на лекция студентите заемат по-предните банки, разположени в ниската част на залата, където е поставен уредът.

Както се вижда от Фиг. 5 скоростта на генериране на CO_2 намалява след 15-тата минута, в случая на провеждане на лекция на 18.03. Това може да се дължи на понижаване на мозъчната активност на обучаваните по време на лекция – те са предимно пасивни участници в учебния процес и не са умствено ангажирани. Освен това, получената скорост на генерация е осреднената по всички хора, така че вероятно относителният дял на активните в часа студенти е сравнително малък. За нас, преподавателите, това означава да търсим начини, даже по време на лекция, да активираме студентите в процеса на тяхното обучение.

Експериментите на 15.03 и 06.06 в режим М3 са с по-малка продължителност (15 – 20 минути). Както се вижда от Табл. 2, отчетената скорост на генерация на 18.03 за такъв интервал също не се променя. Така че е възможно изменение в G да не може да се установи и поради късия интервал от време, в който се провежда изследването.

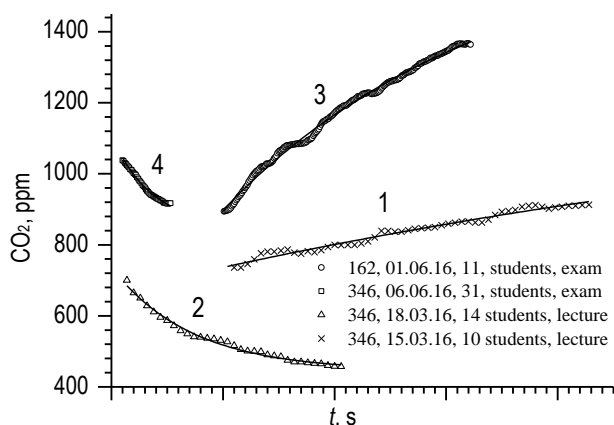
Считаме, че $G = 188 \text{ ml}/(\text{min.p})$ е представителна, тъй като тя е определена при равномерно разпределение на студентите в залата, при това с достатъчно висока плътност. Тази стойност е много сходна с тази, показана от Дубровский (2002). Отличието от нея може да се дължи на

неравномерното разпределение на концентрацията CO_2 и занижената ѝ стойност в мястото, където е измерена времевата зависимост. За това свидетелства и разликата между стойностите на G ($236 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{p})$), получени от нединамичните и динамичните измервания.

Възможно е G да се променя с времето и поради други фактори. Обаче, както бе установено по-горе, единственият източник на CO_2 са хората в залата, така че каквато и промяна да става с G е поради процеси, които протичат в хората.

Динамични измервания при условие М4

Времевата зависимост при един отворен прозорец (режим М4) за всички изследвани случаи е показана на Фиг. 6.



Фиг. 6. Времева зависимост на концентрацията на CO_2 в пълна зала в режим М4. За прегледност, кривите са отместени по оста на времето. Едно деление на оста на времето е равно на 100 s.

Първото което се вижда от сравнението на криви 1 и 3 е, че при равен брой студенти концентрацията на CO_2 в малката зала достига близо 1,5 пъти по-високи стойности и при това нараства 7 пъти по-бързо. Това е логично като се вземе предвид, че плътността на студентите в зала 162, $0,107 \text{ m}^{-3}$, е 3 пъти по-висока от тази на студентите в зала 346 с плътност $0,033 \text{ m}^{-3}$. Принос може да има и по-високата скорост на генерация на CO_2 от студентите в 162 зала, които са на изпит.

Подобна зависимост от плътността на обитателите може да се види и от двете намаляващи линии на CO_2 (криви 2 и 4). Концентрацията на CO_2 в по-плътно обитаваната зала ($0,103 \text{ m}^{-3}$) е с около 30 % по-висока и намалява по-бързо, вероятно поради по-високия градиент на CO_2 . Независимо от ниската интензивност на вентилацията, продължителното проветряване понижава стойностите на CO_2 до нормалното и както ясно се вижда от крива 2, дори има тенденция към установяване на стационарна стойност.

Фактът, че зависимостта на CO_2 е нарастваща в два от експериментите (криви 1 и 3) показва, че обмененият CO_2 с външната среда е по-малък от генерирания от обитателите. Но и тук може да се очаква (по-ясно при крива 1), че при продължително проветряване в режим М4 нарастването на CO_2 се забавя и се стреми към някаква

постоянна стойност, при което издишаният въглероден диоксид компенсира намаляването му в резултат на обменения с външната среда въздушен поток. Все пак стойностите на CO_2 в 162 зала остават високи, 1400 ppm, и режим на проветряване чрез само един отворен прозорец за тази зала, заета с 30% от капацитета си, е абсолютно неподходящ.

Стойностите на въздушните потоци, изчислени от времевите зависимости, са показани в Таблица 3.

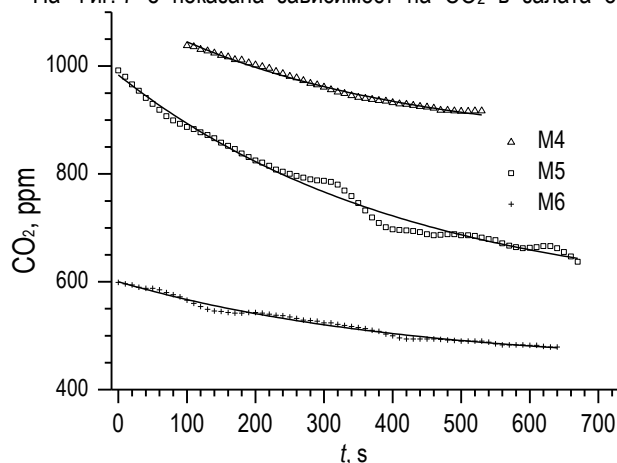
Таблица 3

Температура, влажност и обменен въздушен поток Q

Дата	час	T, C	RH%	Q, l/s
15.03.16, 346 лекция, П8, М4	10:35- 11:25	22,6 - 21,7	27,5 - 30,9	36,3
18.03.16, 346 лекция, П8, М4	9:52- 10:34	21,8- 19,7	29,3 -26,7	417
01.06.16, 162 изпит, П3, М4	11:45- 12:21	22,8- 24,0	55,9- 55,5	44
06.06.16, 346 изпит, П8, М4	10:00- 10:21	25,1- 25,2	55,6- 55,4	847
06.06.16, 346 изпит, П1 и П8, М5	10:49- 11:00	25,7- 24,7	53,7- 53,3	704
06.06.16, 346 изпит, П1, П4, П8, М6	11:07- 11:19	25,1- 24,4	53,0- 56,1	706

Влияние на интензивността на отваряне върху концентрацията на CO_2

На Фиг. 7 е показана зависимост на CO_2 в залата от



интензивността на проветряването.

Фиг. 7. Времева зависимост на концентрацията на CO_2 при различна интензивност на проветряване.

Логично с увеличаване на броя на отворените прозорци концентрацията на CO_2 намалява и при максималната вентилация (режим М6) достига стойности, подобни на тези в началото на часа. Потокът, пресметнат в този случай, 706 l/s , е равна на потока в режим М5, което показва, че при плътност на зала 346 от $0,103 \text{ m}^{-3}$ режим М5 се оказва подходящ за осигуряване на среда с добро качество на въздуха. Вероятно този режим би бил подходящ и за зала 162, която има подобна плътност, $0,107 \text{ m}^{-3}$.

Заклучение

Осигуряването на атмосфера с добро качество в учебните заведения е необходимо условие за приятна и ефективна работа на студентите по време на учебния процес. Нашето изследване показва, че естествената вентилация при обичайната заетост на изследваните лекционни зали е напълно подходяща за тази цел, стига да е съобразена с броя на студентите. Режим М4 с поне 25 минутна вентилация е добро решение за зала 346, при плътност на зала около $0,05 \text{ m}^{-3}$ (това е само 10% от капацитета на залата) и неравномерно разпределение на студентите, както е по време на лекции. С увеличаване на броя на обитателите (критична плътност на обитаване повече от $0,1 \text{ m}^{-3}$, 20% от капацитета на залата), е необходимо да се отвори и втори прозорец. За зала 162, заета с 40 % от капацитета си, режим М4 не е достатъчен. Затова би било добре, ако се използва и друга механична вентилация, особено вземайки предвид, че се намира близо до пътя и нивото на шума е по-високо.

Необходимо е по-детайлно изследване на динамиката на разпределението на температурата и въглеродния диоксид, за да се отчете влиянието ѝ при изчисляването на скоростта на генерация. Също така е необходимо динамичните измервания на концентрацията на CO_2 да се провеждат за по-голям интервал от време, за да се види дали намаляването на скоростта на генерация G при по-продължителните измервания е реално. По-точното отчитане на скоростта на генерация би дало възможност да се установят промени в интензивността на мозъчната дейност при нормални условия (лекция) и условия на стрес (изпит).

Възможността намаляването на скоростта на генерация да се дължи на намаляването на мозъчната активност на обучаваните по време на лекция, налага необходимостта от прилагане на нови методи, чрез които да направим студентите активни участници в процеса на тяхното обучение.

Предвиждаме в бъдеще да проведем подобно изследване през зимата, когато проветряването по време на часа е значително по-слабо от съображения за по-добър топлинен комфорт на обучаваните.

Благодарности

Авторите изказват благодарност на Фонд научни изследвания за финансовата подкрепа чрез договор ДФНИ 02/19.

Литература

- Бояджиев, В. *Ръководство за практически упражнения по хигиена*. С., МФ, 1990. – 175 с.
- Дубровский В. И. *Спортивная медицина*. Изд. 2-ое доп. М., Владос, 2002. – 512 с.
- СОЛ България” ЕАД. *Информационен лист за безопасност*, <http://solbulgaria.eu/safe/L%20CO2.pdf>.
- American Society of Heating, Refrigerating and Air-conditioning Engineers (ASHRAE). *Ventilation for acceptable indoor air quality*. ASHRAE-Standard 62-1989, Atlanta, 1989.
- Celis M. S., Potvin A., Tardif M. Air Temperature and CO_2 Variations in a Naturally Ventilated Classroom under a Nordic Climate. In: *Architecture, Energy and Occupant's Perspective*. Proceeding of the 26th International Conference on Passive and Low Energy Architecture - PLEA2009. (Ed. Claude Demers and André Potvin). Les Presses de l'Université Laval, Québec, Canada, 2009.
- Fanger P. O. What is IAQ. *Indoor Air*, 16, 2006. - 328-334.
- Lazović I., M. Jovašević-Stoqnović, M. Živković, V. Tasić, Ž. Stefanović. PM and CO_2 variability and relationship in different school environments. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 21, 1, 2015. – 179-187.
- Liu S., H. Yoshino, A. Mochida. Measurement of temperature distribution and CO_2 concentration in a space-heated classroom. In: *Proceedings of 2010 AIVC International Conference*, 2010. – 800-814.
- Sundell J., On the history of indoor air quality and health. *Indoor Air*. 14, 2004. – 51-58.
- Satish U., M. Mendell, K. Shekhar, T. Hotchi, D. Sullivan, S. Streufert, W. Fisk. Is CO_2 an indoor pollutant? Direct effects of low-to-moderate CO_2 concentrations on human decision-making performance. *Environ. Health Perspect.* 120, 2012. – 1671-1677.
- Liu S., H. Yoshino, A. Mochida. Measurement of temperature distribution and CO_2 concentration in a space-heated classroom. In: *Proceedings of 2010 AIVC International Conference*, 2010. – 800-814.
- Wargoocki P., D. P. Wyon. Effects of HVAC on student performance. *ASHRAE Journal*, 2006. – 22-28.
- <https://www.google.bg/maps>
- http://www.eneffect.bg/images/upload/GV-4_MP_zmg.pdf

Статията е препоръчана за публикуване от кат. „Физика“.

ТЕХНОЛОГИЧНИ ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА МАКСИМАЛНО РАЗКРИВАНЕ НА РУДНИТЕ МИНЕРАЛНИ ФАЗИ ПРИ ЗЪРНОМЕТРИЧНАТА ПОДГОТОВКА НА СУРОВИНАТА В ОФ „АСАРЕЛ“

Марин Ранчев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", катедра "Обогатяване и рециклиране на суровини", inishkov@gmail.com

РЕЗЮМЕ. В минерално-суровинният отрасъл, зърнометричната подготовка (трошене, смилане, пресяване, класиране и др.) е съществен етап при преработката на суровините, поради необходимостта от разкриване на ценните компоненти от скалните (стерилни съставки) примеси. Същността на зърнометричната подготовка, би могла също така да се опише като процес на образуване на нови минерални повърхности с дефиниран размер. Максималното разкриване на рудните минерални фази е от съществено значение за основните процеси на сепарация, като флотация, гравитационни, магнитни или електрически методи на обогатяване. Целта на настоящата статия е да се представят част от получените резултати, анализи и препоръки, след извършения през 2014 год. технологичен одит на цикъл „Зърнометричната подготовка на рудата“ в обогатителна фабрика „Асарел“. Обхватът на изследването включва разработване на методики за опробване на основните технологични потоци в цикъла на зърнометрична подготовка в ОФ „Асарел“, анализ и обработка на получените данни, въз основа на които са направени коментари и предложения обхващащи възможните технологични подходи за максимално разкриване на рудните минерални фази от което силно зависи качеството на флотационния процес.

Ключови думи: разкриване, рудни минерални фази, технологичен одит, зърнометрична подготовка

TECHNOLOGICAL POSSIBILITIES FOR MAXIMUM MINERAL LIBERATION IN THE COMMINUTION CIRCUIT OF ASSAREL CONCENTRATOR

Marin Ranchev

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, Department of Mineral Processing and Recycling, inishkov@gmail.com

ABSTRACT. The comminution circuit (crushing, grinding, screening, classification etc.) in the mineral processing industry, could be qualify as a significant stage during the processing of the mineral raw materials, due to the necessity of the valuable minerals liberation from the gangue. Furthermore, the character of the comminution technologies could be described as a process of formation of newly mineral surfaces with defined particle size. The maximum liberation of the valuable mineral surfaces it is of great importance for the conventional mineral-separation processes, such as flotation, gravity concentration, magnetic and electrical separation. The aim of this paper is to review a part of the results, analysis and recommendations, obtained after the accomplished technological audit of the comminution circuit in Assarel concentrator. The scope of the research includes a development of sampling procedures for representative sampling of the main process streams in the Assarel concentrator, analysis and data preparation, on the basis of which a comments and recommendations covering the feasible technological methods allowing a maximum liberation of the valuable minerals, from which the quality of the flotation process strongly depends.

Key words: liberation, valuable minerals, technological audit, comminution

Въведение

В цялата история на човешката цивилизация преработката на минерални суровини е свързана с произвеждането на по-ситни и по-фини размери на продукта от по-големите размери на началния материал (Мочев и Григорова, 2013).

На територията на България са известни редица медно-порфирни находища, които са разположени в 4 рудни района: Панагюрско-Етрополски, Ямболски, Софийски и Малкотърновски (Богданов, 1987). Меднопорфирното находище „Асарел“ е разположено в централната част на Асарел - Медетското рудно поле на около 5 km северозападно от град Панагюрище (Попов и др., 2012). Минералният състав на рудите е сравнително разнообразен, което се обуславя от развитието на първично-

сулфидни, вторичносулфидни и окисни руди (Богданов и Богданова, 1981); (Богданов, 1987); (Петрунов и др., 1991); (Страшимиров, 1992).

Понастоящем в обогатителна фабрика „Асарел“ се преработват над 14 млн. тона медни руди годишно. Преработваната суровина е със сравнително сложен минерален състав – високо съдържание на пирит и извънредно високо съдържание на глинести минерали. Аргилизити, пропицити и вторични кварцити са основните типове хидротермално променени вместилища скали, характерни за находището. Тези три типа променени скали се различават както по зърнометричен, така и по минерален състав. След първично трошене в челюстни трошачки, глинестите агрегати се разрушават при процесите на промиване и частично автогенно смилане, осъществявани в отделение „Дезинтеграция“. Друга характерна черта на изходната руда е финото

разпределение на промишлените минерали, в резултат на което се изисква смилане на рудата преди флотация до едрина на зърната 80.00 % „-0.100 mm“. Всички тези обстоятелства определят сложната схема на зърнометрична подготовка на рудата с цел по ефективното разкриване на рудните минерални фази преди флотационния цикъл.

Точността на обследването на необходимите данни, зависи от целите на изследванията. Изучавания на цикъла на раздробяване обикновено се правят за да се генерират надеждни данни, които могат да бъдат оценени за да се определи как да се извърши едно относително подобрение на схемата на зърнометрична подготовка.

Целите на технологичния одит трябва да бъдат ясно установени, преди неговото планиране и провеждане. Те могат да включват утвърждаване работата на отделен възел (преди или след оптимизиране), анализ на цялостната технологична верига или събиране на данни с цел оценка на работните параметри. Изследванията могат да включват зърнометричен анализ на преработваните продукти (след трошене, смилане, пресяване и т.н.), масов баланс на класиращо устройство (хидроциклон) или цялостно опробване на технологичните потоци в обогатителната фабрика. Едно цялостно опробване би могло да се дефинира като изследване при което дебитите по маса, зърнометричния състав и съдържанието на твърда фаза във всеки един технологичен поток е възможно да бъдат определени.

Една от най-важните задачи, която всяко производство рано или късно среща е оптимизирането на въведените процеси и операции. Като пример за необходимостта от провеждането на опробване и анализ на технологичната схема на преработка, би могло да се посочи пускането в експлоатация през 2011 год. на обогатителна фабрика „Copper Mountain“ (Копер Маунтин), Принстон, Британска Колумбия, Канада (Rose et al., 2015). Схемата на зърнометрична подготовка в обогатителната фабрика състояща се от полуавтогенна мелница (ПАМ), конусна трощачка за критичната класа от ПАМ и две барабанни топкови мелници е проектирана да постига производителност от приблизително 1585.00 t/h. Още от самото начало, затрудненията които не позволяват на полуавтогенната мелница да постигне заложената производителност, налагат провеждането на изследвания, обхващащи взривните и добивните дейности, оптимизиране на ПАМ по отношение на размера на стоманените топки, плътност на пулпа, дизайн на разтоварващата решетка и други. Паралелно е извършено моделиране на схемата на зърнометрична подготовка със специализиран софтуер „JK Sim Met“, използващ специфичните параметри на рудата ($A * b$), определени след извършването на широко разпространения тест – JK Drop Weight Test (DWT), характеризиращ смилаността на рудата в условията на автогенно или полуавтогенно смилане.

Представителни проби от изходната руда, постъпваща на преработка, са отделени и изследвани, като стойностите на параметрите A и b след извършването на DWI теста, показват стойности около 24.00 за преобладаващите рудни литологии. Допълнително са извършени

тестове, като индекс на Бонд (BWI, kWh/t), с цел измерване смилаността на скалите, както и индекс на абразивност (A_i , g/t), показващ абразивната „сила“ на материала (Мочев и Григорова, 2013).

На база получените резултати, показващи наличието на изключително твърди руди в преработваната суровина както и благодарение на информацията получена след моделирането на технологичната схема със симулационния софтуер на JKTech се установява, че най-критичния фактор засягащ ефективността на работа и съответно производителността на полуавтогенната мелница е едрината (F_{80}) на захранващия продукт. След обсъждане и анализ на най-целесъобразните варианти за намаляване зърнометричния състав на постъпваща на полуавтогенно смилане суровина, в технологичната верига на обогатителна фабрика „Copper Mountain“ беше заложен допълнителен етап на натрошаване на рудата (pre-crushing) преди постъпването ѝ в полуавтогенната мелница. Предимствата на инсталираната конусна трощачка (XL 2000, FLSmidth) включват както увеличаване производителността на ПАМ до 1600 t/h, така и редуциране консумацията на смилачи топки, водещо до значително по-ниски оперативни разходи.

Освобождаването на минералите на ценния компонент от техните срастъци с други минерали е най-важната предпоставка за целенасоченото приложение на процесите на концентрация в техниката на обогатяване.

Оптимизирането на процесите на зърнометрична подготовка, като трошене, пресяване, смилане и класиране, и по този начин увеличаване съдържанието на зърната на разкритите рудни минерали, неминуемо ще доведе до повишаване извличането на ценните компоненти от преработваната суровина.

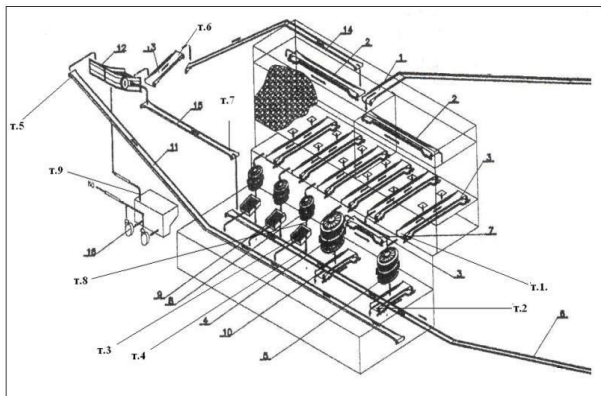
Основната цел на настоящата статия е да се представят част от получените резултати, анализи и препоръки, вследствие на извършения през 2014 год. технологичен одит на зърнометричната подготовка на суровината в обогатителна фабрика „Асарел“.

Методи и материали

Направен е пълен преглед на технологичната схема на цикъл „Зърнометрична подготовка на суровината“ в обогатителна фабрика „Асарел“. Разработени са методики за опробване, анализ и оценка на цикъл „Зърнометрична подготовка на суровината“, включващ основните технологични звена - Корпус „Едро трошене“, Отделение „Дезинтеграция“, корпус „Средно и ситно трошене“ (КССТ) и „Мелнично отделение“. Опробването на цикъла „Зърнометрична подготовка на суровината“ е извършено при оптимален режим на работа на съответните корпуси и отделения.

В разработените методики за опробване на технологичната верига, като един важен аспект за успешното решаване на поставените задачи е обърнато специално внимание на количеството на пробата, необходимо за постигане на желаната прецизност на измерването, с което се оценява показателя на качеството на опробвания

материал. Някои от основните технологични параметри заложи в експерименталните методики са както следва: влага на рудата (%); съдържание на твърда фаза в различните технологични потоци (%); зърнометричен състав; дебит на потоците (m^3/h); разход на електроенергия (kWh) и други. Примерна схема на апаратите с посочени точки на опробване, заложи в методиката за изследване на корпус "Средно и ситно трошене" е представена на фигура 1.



Фиг. 1. Верижна схема на апаратите в КССТ с посочени точки на опробване

С цел по-качествен анализ и пълна интерпретация на получените данни са построени следните графични зависимости:

- ❖ Зърнометрична характеристика на изследваните продукти;
- ❖ Острота на разделяне (Сечение на разделяне) при процесите на пресяване и класиране;
- ❖ Разделителни криви на Тромп (Tromp curve)

Сечение на разделяне (Острота на разделяне)

Интервалът на припокриване се дефинира като разстоянието между d_{min} за надситовия и d_{max} за подситовия продукт. Интервалът на припокриване може да служи за приблизителна оценка на ефективността на разделяне. Колкото е по-широк интервалът на припокриване, толкова е по-ниска „остротата на разделяне“ и обратно, което се явява като мярка за ефективността на работа на класиращото устройство.

С разделителна едрина, големина на разделителното зърно или сечение на разделяне, обозначаваме теоретичната стойност при идеална острота на разделяне, която обозначаваме като D_p . Като първо приближение можем да приемем стойността на размера, който съответства на средата на така определения интервал на припокриване.

Разделителни криви (Криви на Тромп)

В индустриален мащаб операциите на разделяне никога не протичат идеално. Това се дължи не само на различните времена на пребиваване на отделните зърна в работното пространство при непрекъснатите процеси, на колебания или други смущения при воденето на процеса, но също и условията на разделяне в работното пространство на машината.

Ефективността на разделяне може да бъде представена от наклона на разделителната крива или кривата на Тромп (Tromp Curve).

За по-прецизната оценка на разделителния процес се определя едрината на разделяне, както и количествата на „грешните“ зърна за изследвания продукт.

Въз основа на извършените изчисления и построените криви са определени следните показатели на остротата на разделяне (Gupta and Yan, 2006):

- ❖ Площ на „грешните“ зърна („грешно разтоварване“);
- ❖ Вероятност на Ecart Ep;
- ❖ Разсейване на зърната (k) и несъвършенство на разделяне (Imperfection - I)

Химичен и минераложки анализи

За изследване веществения състав на преработваната в обогатителна фабрика „Асарел“ руда са проведени микроскопски анализи в отразена светлина и химични анализи на представителни проби от трите типа руди, както и на проби от преливите на хидроциклоните, отделени при опробването на „Мелнично“ отделение.

Минераложките и химическите изследвания проведени върху образци от трите типа руди са разделени в седем зърнометрични класи ($- 3.0 + 2.0$ mm; $- 2.0 + 1.0$ mm; $- 1.0 + 0.40$ mm; $- 0.40 + 0.20$ mm; $- 0.20 + 0.10$ mm; $- 0.10 + 0.080$ mm и $- 0.080$ mm). Анализирани са представителни проби от финия продукт, постъпващ на флотация (слив хидроциклони), като характерните за потока зърнометрични класи, подложени на химически и минераложки анализи са както следва: $- 0.40 + 0.20$ mm; $- 0.200 + 0.100$ mm; $- 0.100 + 0.080$ mm; $- 0.080 + 0.045$ mm и $- 0.045 + 0.00$ mm.

Резултати и дискусия

Въз основа на резултатите от анализа на данните след извършеното опробване на цикъл „Зърнометрична подготовка на суровината“ в обогатителна фабрика „Асарел“, включващо детайлното изследване на корпус „Едро трошене“, отделение „Дезинтеграция“, корпус „Средно и ситно трошене“ (КССТ) и „Мелнично“ отделение, биха могли да бъдат представени следните по-важни изводи и коментари:

Корпус „Едро трошене“ работи стабилно и осигурява суровина със сходство във веществения състав и технологичните показатели - зърнометричен състав, влага и количество на рудата.

Зърнометричният състав на шихтованата руда в съотношение *аргилзити/вторични кварцити/пропилити* осигурява редуциране на процентното съдържание на едрите късове и сравнително по-равномерно разпределение на класите по едрина в постъпващата на трошене суровина. На фиг. 2 са показани отделените представителни проби от трите типа метасоматично променени орудени скали. На всяка представителна проба са определени: зърнометричен състав (D_{80}), влага на рудата

(%), химичен и минераложки анализи по класи. На фиг. 3 са представени зърнометричните характеристики на трите типа опробвани руди.

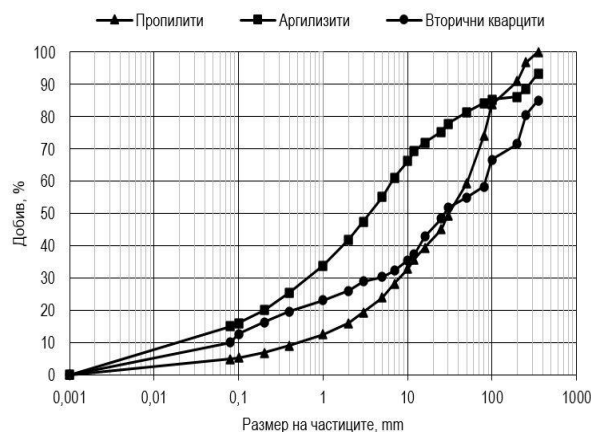
Основни носители на фините класи са аргилизитите и пропилитите. От извършения химически анализ на представителни проби от трите типа руди се установява високо съдържание на мед в три класи: $-0.40 + 0.20$ mm; $-0.20 + 0.10$ mm; $-0.10 + 0.080$ mm. Химичният състав на ситните фракции на аргилизитовата и пропилитовата проби, показват значително по-високо от номиналното съдържание на мед, като в първата преобладава в пъти повече.



Фиг. 2. Основни типове хидротермално променени вместващи скали, характерни за находище „Асарел“

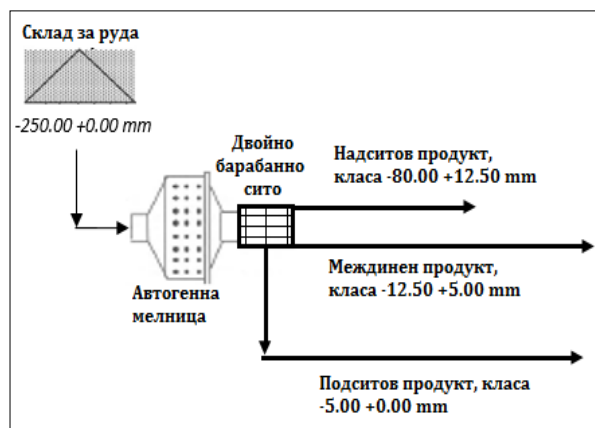
Минераложкият анализ показва, че в рудната проба от вторични кварцити основните нерудни минерали са кварц и глинести минерали (серицит и глини). Рудните минерали са представени от пирит и първични (халкопирит) и вторични (халкоцит и ковелин) медни сулфиди. Количеството на рудните минерали нараства с намаляване на размера на класата. Под 0.100 mm се наблюдава добро разкриване на рудните минерални фази. При аргилизитите е налице голямо количество глинест компонент. Второстепенните нерудни минерали са плагиоклаз, гипс и хлорит. Рудните минерали са ориентирани към фините класи. Доминиращ меден минерал е халкопиритът, част от него е окислен до борнит, ковелин и халкоцит. В пропилитовата съставка основното количество мед е представено от медни

сулфиди с първичен произход – халкопирит и борнит. Добро разкриване на медните минерали се наблюдава във фракциите под 0.100 mm. Минераложкият и химичният анализ на всички рудни проби показват високо съдържание на мед в глинестата фракция.



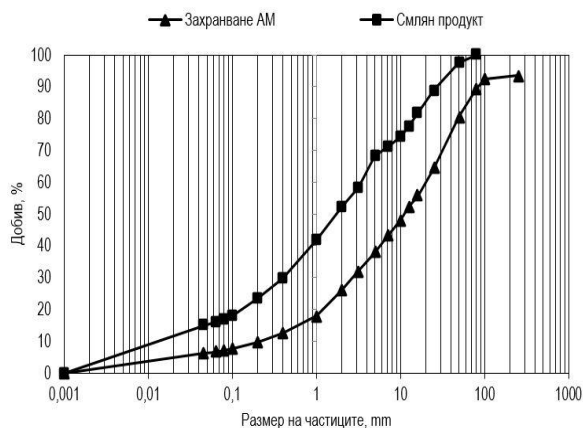
Фиг. 3. Зърнометрична характеристика на трите типа опробвани руди

От проведеното детайлно опробване и анализ на заложените технологични параметри в методиката за опробване на отделение „Дезинтеграция“ може да се заключи, че отделението работи при производителност над средната заложена по работен проект за 2014 година (Фиг. 4).



Фиг. 4. Схема на автогенно смилане и контролно пресяване в отделение „Дезинтеграция“ на обогатителна фабрика „Асарел“

Сравнението на зърнометричния състав на характерни класи в рудата, постъпваща за преработка в автогенните мелници (АМ) показва, че тя е с идентично зърнометрично разпределение за периода на опробване. В захранването на отделението няма голяма разлика в едрината на постъпващата руда. Установява се високо съдържание на ситни ($-5.00 + 0.00$ mm) и фини класи ($-0.100 + 0.00$ mm) в рудата, което оказва влияние върху процеса автогенно смилане. Съдържанието на класа $+80.00$ mm ($+100.00$ mm) в рудата е в границите на 6.00 до 12.00 %, благодарение на което в процеса не се проявява излишък на „мелещи“ тела. На фигура 5 са представени зърнометричните характеристики на рудата, постъпваща на автогенно смилане и на смляната руда, захранваща двойното барабанно сито.



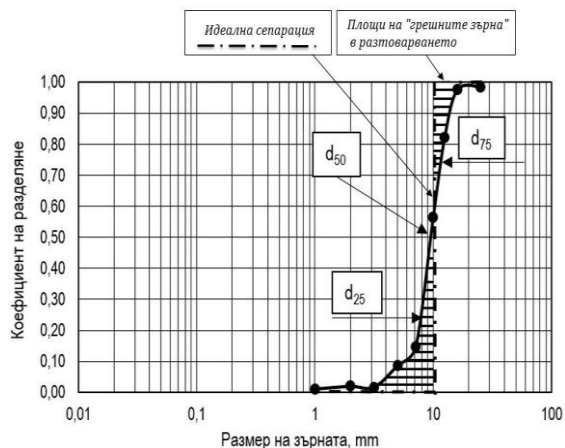
Фиг. 5. Зърнометрично разпределение на частиците в захранващия АМ и смления от АМ продукт

Установено е, че съдържанието на твърда фаза в пулпа на мелниците оказва съществено влияние върху процеса на смилане, като при по - плътен пулп смилането се влошава. По-висока степен на смилане в автогенните мелници се постига, когато в захранващата руда сумарният добив на по - едрите класи в захранването е по-висок и се поддържа съдържание на твърда фаза в пулпа на мелницата в оптималните граници 60.00 - 65.00 %.

Постигат се значителни ефективности на смилане по разчетни класи - 80.00 + 12.50 mm и - 12.50 + 5.00 mm.

Анализът на зърнометричния състав на продуктите получени след пресяване върху двойната барабанна ситова повърхност, както и въз основа на определената едрина на разделяне и количествата на „грешните“ зърна за изследваните продукти, показват значително по-високата ефективност на разделяне на вътрешната пресевна повърхност.

На фигура 6 по-долу е показана разделителната крива за вътрешната пресевна повърхност на двойното барабанно сито – 12.50 mm. Разделителната едрина по d_{50} за пресевната повърхност е приблизително 9.80 mm.



Фиг. 6. Разделителна крива за вътрешната пресевна повърхност – 12.50 mm

Производителността в корпус „Средно и ситно трошене“ е над средното натоварване заложено в работния проект за 2014 год.

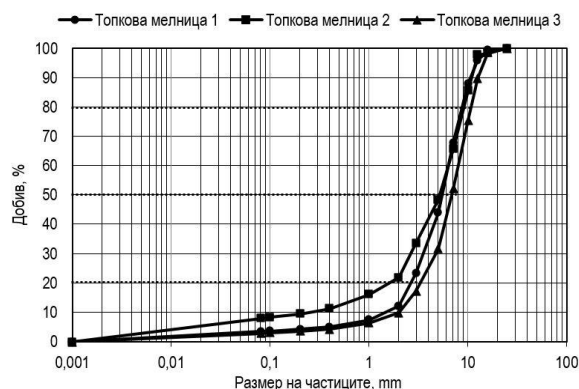
Установеният зърнометричен състав на продуктите, преди и след пресяване в двуедковата вибрационна пресевна уредба, както и ефективностите на пресяване показват, че:

Пресяването по размер 10.00 mm (горна ситова повърхност) е достатъчно ефективно, но стойността на този показател вероятно може да се повиши с оптимално поддържане на пресевните повърхности.

Пресяването по размер 3.00 mm (долна пресевна повърхност) е ефективно, но контролирането на износването на горната пресевна повърхност, както и натоварването на вибрационното сито е от изключително важно значение.

Нововъведената схема на трошене (затворен цикъл „трошене - пресяване“) в корпус „Средно и ситно трошене“ осигурява повишаване на степента на трошене на конусните трошачки, съответно за средно и ситно трошене.

В периода на опробване на отделение „Мелнично“ средната производителност на изследваните топкови мелници е в съответствие със зададената в техническата характеристика на наличното оборудване. Рудата, постъпваща на смилане в опробваните топкови мелници е с близко до заложеното 90.00 % съдържание на класа - 10.00 +0.00 mm (Фиг. 7). Постига се относително едро смилане при невисоко съдържание на класа -0.100 +0.00 mm. За да се избегнат затрудненията в последващата операция на класиране в батериите хидроциклони, е необходимо да бъде постигнато постоянство в зърнометричния състав на смления продукт, съдържанието на твърда фаза и дебита.



Фиг. 7. Зърнометрична характеристика на изходната руда, постъпваща на смилане в топкови мелници № 1, 2 и 3.

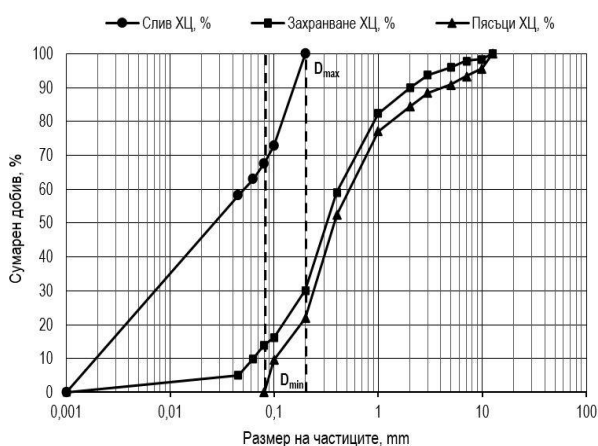
Зърнометричният състав на пясъците на хидроциклоните показва, че както съдържанието на разчетна класа (-0.100 +0.00 mm) така и съдържанието на твърда фаза, варира в широки граници. Високото съдържание на разчетна класа в пясъците на хидроциклоните, които се явяват циркуляционен товар на топковите мелници, намалява ефективността на смилане поради редуцирането на едрината на частиците в общото захранване на мелниците и повишаване вискозитета на пулпа в нея.

При съществуващото натоварване на мелниците, запълване с топков товар, честота на въртене на барабана, профил на облицовката, както и поддържаните технологични параметри се осигурява съдържание на

разчетна класа $-0.100 +0.00$ mm в границите от 16.00 до 25.00 %. Практиката за подобни руди показва, че е възможно, постигане на по-високо процентно съдържание на разчетна класа в продукта след смилане. Оттук следва, че е необходимо определяне, както на оптималните технологични параметри на работа на мелницата, така и изследването на други параметри като - профили на облицовката, топков товар с различен диаметър, маса и плътност (повърхностна и обемна), честота на въртене и др.

На фиг. 8 са показани зърнометричните разпределения на зърната в захранването, пясъците и слива на хидроциклона, работещ в затворен режим с барабанна топкова мелница. Големината на разстоянието (интервала на припокриване) между d_{min} за пясъците и d_{max} за прелива на хидроциклона служи за оценка на ефективността на работа на класиращото устройство.

За пясъците на хидроциклона се отчита $d_{min} = 0.045$ mm, а за прелива $d_{max} = 0.200$ mm, при което като първо приближение за разделително зърно може да се приеме средата на така определен интервал на припокриване $D_p = 0.140$ mm



Фиг. 8. Острота на разделяне на класиращото устройство

Зърнометричният състав, дебитът (m^3/h), количеството на готовия продукт и съдържанието на твърда фаза в преливите на хидроциклоните от различните режима на работа на мелничните агрегати, варират в известна степен. Това води до непостоянство в продукта, постъпващ във флотационно отделение, което би могло да се отрази върху технологичните показатели на флотационния процес.

Въз основа на извършените микроскопски анализи в отразена светлина на представителни проби от прелива на хидроциклоните (захранване на флотационно отделение), биха могли да се направят следните по-важни коментари:

Фазовият състав на медните минерали в отделените за анализ проби е изключително еднообразен – основно халкопирит, в малка степен вторични медни сулфиди, развити по халкопирит и незначително количество борнит с първичен произход; В едрите класи основната част от медните минерали е представена под формата на фини прораствания с нерудни минерали; С намаляване едрината на зърната процентно намалява количеството на

фино прорастналите медни минерали, като в същото време нараства количеството на разкритите и готови за флотация рудни минерални фази; Количеството на медно-окисните минерали е незначително, като те са съсредоточени във фините класи; Забелязва се тенденция на нарастване съдържанието на мед (%) във фините фракции в отделните за анализ проби.

Изводи

Разработените методики за опробване на цикъл „Зърнометрична подготовка на суровината“ в обогатителна фабрика „Асарел“ включващ основните технологични звена - Корпус „Едро трошене“, Отделение „Дезинтеграция“, корпус „Средно и ситно трошене“ и „Мелнично“ отделение, биха могли да бъдат прилагани в изследователската и производствена практика на специалистите в ОФ „Асарел“.

Въз основа на резултатите от извършения технологичен одит, анализ и оценка на получените данни, биха могли да се направят следните по-важни изводи и препоръки за подобряване разкриването на рудните минерални фази в технологичната верига на обогатителна фабрика „Асарел“:

Определяне оптималните параметри на процеса автогенно смилане с цел подобряване на неговата ефективност.

- ❖ Натоварване автогенните мелници (t/h);
- ❖ Зърнометричен състав на захранващата руда;
- ❖ Разход на вода, подавана в автогенните мелници;
- ❖ Съдържание на твърда фаза в пулпа.

Определяне оптималните параметри на процесите промиване и пресяване с цел подобряване на тяхната ефективност.

- ❖ Разход на вода, подавана на двойното барабанно сито;
- ❖ Промени в конструктивните елементи (площ на пресевните повърхности, размери на отворите и др.) на барабанното сито.

Изследване възможностите за фино смилане с валцова трошачка (HPGR) на някои определени продукти в корпус „Средно и ситно трошене“ с цел облекчаване работата на двуековата пресевна уредба.

Изследване влиянието на различни по форма и технически параметри (диаметър, повърхностна и обемна плътност, маса) смилаци среди, коефициент на запълване с топков товар, профил на облицовките, честота на въртене на мелниците.

Усъвършенстване режима на работа на част от топковите мелници, чрез въвеждане на предварителна класификация на продукта от отделение „Дезинтеграция“ ($-5.00 + 0.00$ mm) с цел, намаляване влиянието на променящите се параметри като: дебит, съдържание на твърда фаза и зърнометричен състав. С внедряването на предварителна класификация биха могли да се решат някои от следните технологични недостатъци:

- ❖ Заемане на полезен обем в топковата мелница чрез намаляване количеството на циркулационния товар;
- ❖ Пресмилане на разкрити минерални частици, водещо до проблеми в основна флотация;
- ❖ Намаляване средното време на престой на пясъците в мелницата, с което шламунането ще се намали и ще се увеличи производителността на мелницата по новообразуван разчетен клас;
- ❖ Внедряването на нова схема на работа на мелничния агрегат, състояща се в предварително класиране на продукта от „Дезинтеграция“, ще повиши ефективността и ще стабилизира работата на смилация и класирация апарати.

Литература

- Богданов, Б., Р. Богданова, *Последователност на формиране и характеристика на минералните парагенези в меднопорфирното находище Асарел. – Рудообразователни процеси и минерални находища*, 14-15, с. 22-34, 1981.
- Петрунов, Р., П. Драгов, Хр. Нейков, *Полиелементни (с As, Sn, V, Bi, Ag, Te, Ge, Se и др.) минерализации в меднопорфирното находище Асарел* - Сп. БГД, 52, 1, с. 1-7, 1991.
- Мочев, Д. Я: *Методи за определяне на технологичните характеристики на минералните суровини*, Изд. къща “Захлас”, ISSN 13104276, 2011.

Мочев, Д., И. Григорова, *Зърнометрична подготовка на суровините*. Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, София, с. 422, 2013

Страшимиров, С., *Закономерности в разпределението на рудната минерализация в западната периферия на находище Асарел*. - Год. МГУ. 38, 1, с. 79 - 94, 1992.

François-Bongarçon, D., P. Gy, Critical aspects of sampling in mills and plants: a guide to understanding audits, *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 102 (8), pp. 481-484, 2002.

Gupta Ash., Yan, D.S., *Mineral processing design and operation: an introduction*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, 2006, 693 p.

Holmes, R. J., Sampling and measurement – The foundation of accurate metallurgical accounting, In: *Processing Value Tracking Symposium*, pp. 101 – 107 (The Australian Institute of Mining and Metallurgy: Melbourne), 2002.

Holmes, R. J., Correct sampling and measurement – The foundation of metallurgical accounting, *Chemometric and Intelligent Laboratory Systems*, 74, pp. 71-83, 2004.

Rose, D., Meadows, D. G. & Westendorf, M. (2015). Increasing SAG mill capacity at the Copper Mountain mine through the addition of a pre-crushing circuit. Paper presented at the SME Annual Conference, Denver, USA, February 15-18 2015.

Статията е рецензирана от доц. М. Мочев и препоръчана за публикуване от кат. “Обогатяване и рециклиране на суровини”.

ДИНАМИКА НА ДВУКОРПУСНА РЕЗОНАНСНА ПРЕСЕВНА УРЕДБА

Стефан Пулев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София

РЕЗЮМЕ. Разглежда се двумасов механичен модел на резонансна пресеивна уредба с една степен на свобода. Диференциалните уравнения на движението са изведени и решени с методите на аналитичната механика. Законът за движение на пресеивните повърхности и амплитудно-честотната характеристика на трептенията са получени и представени графично.

DYNAMICS OF A TWO-MASS RESONANCE SCREENING SYSTEM

Stefan Pulev

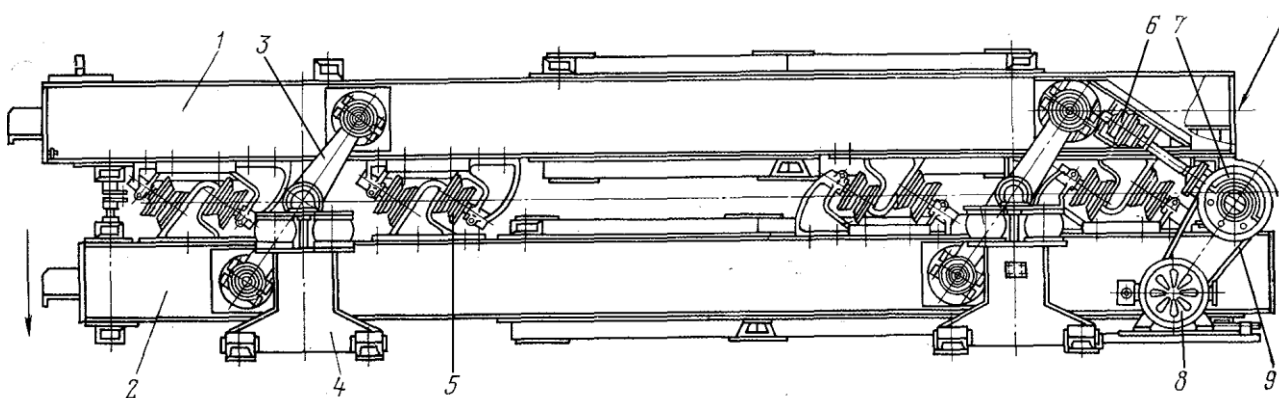
University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia

ABSTRACT. A two-mass mechanical model of a resonance screening system with one degree of freedom is investigated. The differential equations of motion are derived and solved analytically. Graphs for the law of motion of the screening surfaces and for the of amplitude-frequency response of the vibrations are also provided.

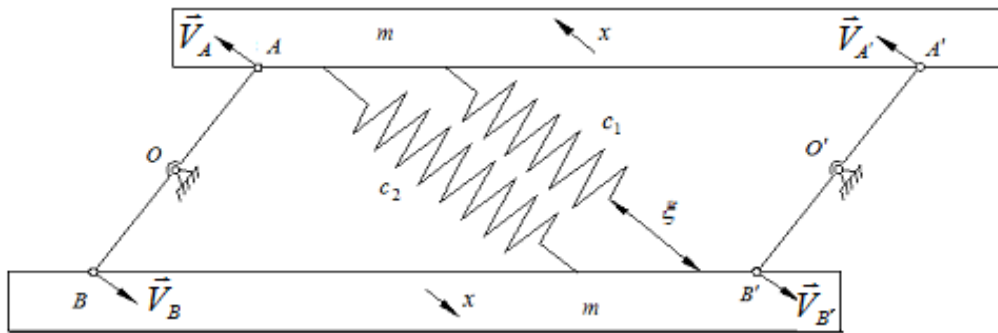
Описание на двукорпусната резонансна пресеивна уредба

Двукорпусните резонансни пресеивни уредби се прилагат за предварително и окончателно сухо или мокро пресеиване на въглища, антрацит и други леки материали. Основните им предимства са малка маса, голяма пресеивна повърхност малки динамични натоварвания, бърза и лесна промяна на честотата и амплитудата на трептенията в широки граници. Работата в резонансен режим осигурява малък разход на електроенергия. Постига се висока ефективност на пресеиване от 85-95%. Понастоящем всички световни производители предлагат в продуктовата си гама сита от този тип с все по-усъвършенствана конструкция. На фигура 1 е представена принципната схема на двукорпусна резонансна пресеивна уредба ГРД

руско производство. Състои се от горен и долен корпус 1 и 2, ставно свързани с две двойки равнораменни лостове 3. Осите на колената са еластично окачени върху неподвижните стойки 4. Източникът на трептенията е ексцентриковия вибровъзбудител с еластична мотовилка 6, монтиран върху долния корпус и свързан с горния корпус. Задвижването на ексцентрика се осъществява от електродвигателя 8, посредством ремъчната предавка 9. Двата корпуса извършват равнинно движение във вертикална равнина и са еластично свързани помежду си посредством буферите 5. Двата корпуса имат равни маси и са свързани симетрично поради което те извършват трептения с еднаква честота и амплитуда в противофаза. Направлението на трептенията зависи от наклона на лостовете 3.



Фиг. 1. Принципна схема на двукорпусна резонансна пресеивна уредба



Фиг. 2. Динамичен модел на двукорпусна резонансна пресевна уредба

Динамичен модел

Динамичният модел на двукорпусна резонансна пресевна уредба е представен на фиг. 2. Състои се от две равномасови тела на горния и долния корпус с маси m , които са окачени ставно в точките A, A', B и B' . Лостовете AB и $A'B'$ имат равни дължини, извършват ротация около средите си (точките O и O') и масите им са пренебрежимо малки в сравнение с тези на корпусите. За скоростите на точките е в сила равенството

$$\vec{V}_A = \vec{V}_{A'} = -\vec{V}_B = -\vec{V}_{B'}$$

Двата корпуса извършват транслационно движение в противоположни посоки. Следователно трептящата система е с една степен на свобода. За обобщена координата е удобно да се избере преместването x на горния корпус. Преместването на долния корпус е същото, но противоположно. За големините на скоростите важи равенството

$$V_A = V_{A'} = V_B = V_{B'} = \dot{x}$$

Еластичната връзка между двете маси се счита за линейна и е с коефициент c_2 . Вибровъзбудителят внася в трептящата система кинематично смущение, което се представя с израза

$$\xi = e \cdot \cos \omega t$$

Константите e и ω са съответно ексцентрицитата и ъгловата скорост на ексцентрика. Еластичността на мотовилката се характеризира с коефициента c_1 .

Диференциалното уравнение, описващи движението на пресевната уредба се получава с помощта на уравнението на Лагранж от II род

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial T}{\partial x} = - \frac{\partial \Pi}{\partial x}$$

Кинетичната енергия на трептящата система е функция на обобщената скорост и се представя с израза

$$T = m \dot{x}^2$$

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{x}} = 2m\dot{x}, \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}} \right) = 2m\ddot{x}, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

Потенциалната енергия на системата е квадратна функция на обобщеното преместване и има вида

$$\Pi = \frac{1}{2} c_1 (2x - \xi)^2 + \frac{1}{2} c_2 (2x)^2$$

$$\frac{\partial \Pi}{\partial x} = 2c_1 (2x - \xi) + 4c_2 x$$

След като заместим изразите за кинетичната и потенциалната енергия в уравнението на на Лагранж от II род получаваме следното диференциално уравнение:

$$\ddot{x} + k^2 x = \frac{c_1 e}{m} \cos \omega t \quad (1)$$

Направено е полагането

$$k^2 = \frac{2(c_1 + c_2)}{m}$$

където с

$$k = \sqrt{\frac{2(c_1 + c_2)}{m}}$$

е означена собствената честота на трептящата система.

Уравнението (1) за движение на разглежданата механична система е от втори ред, с постоянни коефициенти и общият му интеграл е сума от решението

на хомогенната му част и едно частно решение. Решението на съответстващото хомогенно уравнение изразява свободните незатихващи трептения и се дава с израза

$$x_{хом} = C_1 \cdot \cos kt + C_2 \sin kt.$$

Частното решение търсим във вида

$$x = A \cdot \cos \omega t. \quad (2)$$

Израза (2) представя закона на чисто принудените трептения, които се извършват с честотата ω на смущението ξ . След заместване на (2) в диференциалното уравнение на малките трептения (1) и приравняване на коефициентите пред $\cos \omega t$ се получава следният израз за амплитудата на трептенията:

$$A = \frac{c_1 \cdot e}{m(k^2 - \omega^2)}. \quad (3)$$

Следователно чисто принудените трептения на разглежданата пресевна уредба се извършват по закона

$$x = \frac{c_1 \cdot e}{m(k^2 - \omega^2)} \cos \omega t.$$

Общото решение е на диференциалното уравнение (1) е

$$x = C_1 \cdot \cos kt + C_2 \sin kt + \frac{c_1 \cdot e}{m(k^2 - \omega^2)} \cos \omega t. \quad (4)$$

При нулеви начални условия

$$x(0) = 0 \text{ и } \dot{x}(0) = 0$$

за решението на диференциалното уравнение (1) от (4) се получава

$$x = \frac{c_1 \cdot e}{m(k^2 - \omega^2)} (\cos \omega t - \sin kt). \quad (5)$$

Изразът (5) представлява законът за движение на горния и долния корпус на пресевната уредба, т.е. на пресевните повърхности. Той може да послужи като основа за оптимизиране на производствените режими на ситото в зависимост от поставените цели.

Числен пример

За пример е взета резонансната пресевна уредба ГРД 72 със следните стойности на технологичните параметри:

$$c_1 = 400000 \text{ N/m}$$

$$c_2 = 60000 \text{ N/m}$$

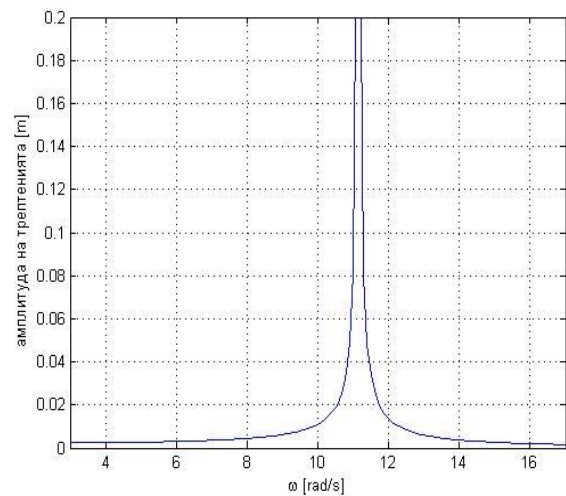
$$m = 7400 \text{ kg}$$

$$e = 5 \text{ mm}$$

$$\omega = 10,8 \text{ s}^{-1}$$

$$k = 11,15 \text{ s}^{-1}$$

С използване на аналитично изведената зависимост (3) за амплитудата е получена амплитудно-честотната характеристика на чисто принудените трептения. Тя е представена графично на фиг. 3. Ясно се вижда резонансната честота от $11,15 \text{ s}^{-1}$, при която амплитудата на трептенията е безкрайно голяма.



Фиг. 3. Амплитудно-честотна характеристика на трептенията

На фигура 4 е представен графично законът на трептенията на горния корпус според формула (5). Графиката за долния корпус е разположена огледално спрямо абсцисната ос. Поради голямата близост между собствената и принудената честота на виброграмата се наблюдава явлението биене. Наличието на буферите 5 от фигура 1 на практика ограничава това явление и трептенията са с по-малко променяща се амплитуда.

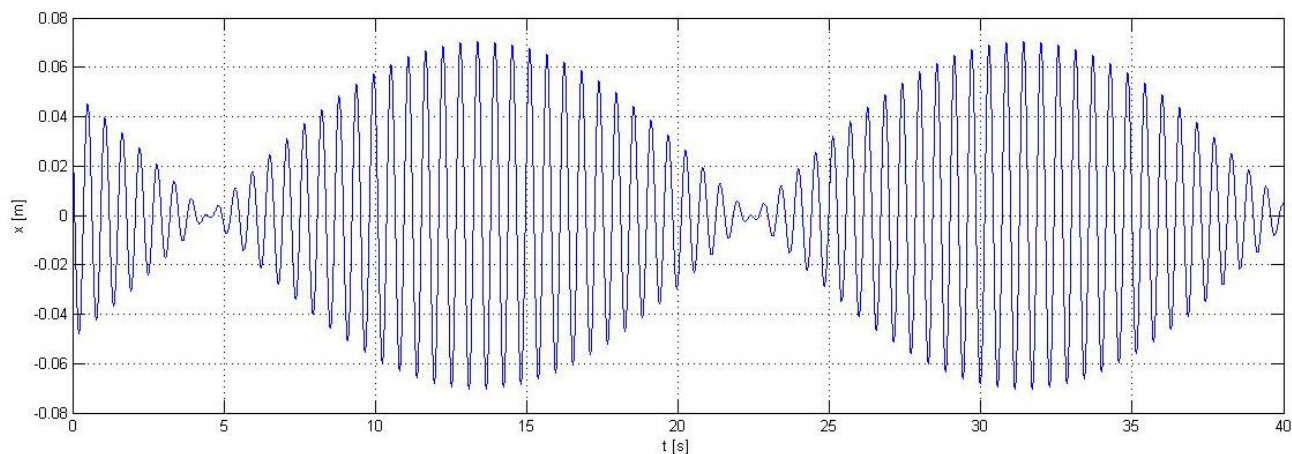
Заклучение

Като обобщение на получените резултати могат да се направят следните констатации:

1. Поради големите възможности, които предоставят двукорпусните резонансни пресевни уредби широко се прилагат в минно-обогатителните предприятия.
2. Аналитично изведените зависимости (3) и (5) за закона за движение на пресевните повърхности и амплитудно-честотната характеристика на трептенията могат да са от полза за усъвършенстване работата на този вид сита.

3. Резултатите от това изследване са формулирани прецизно, кратко, достатъчно ясно и могат да послужат при конструиране, модернизиране и

избор на оптимален режим на експлоатация на двукорпусните резонансни пресевни уредби.



Фиг. 4. Закон на трептенията на горния корпус

Литература

Цветков Х. Ц. Обогащителни машини. Техника, С., 1988.

Пулев, С. Динамика на вибрационни машини с ексцентрик вибровъзбудител. Годшник на МГУ, том 57, 2014, № 3, с. 92-95.

Серго Е.Е. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. Москва "Недра", 1985, 282 стр.

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

РАЗРАБОТВАНЕ НА ТЕХНОЛОГИЧНА СХЕМА НА ПИЛОТЕН ХИДРОМЕТАЛУРГИЧЕН ЗАВОД ЗА ИЗВЛИЧАНЕ НА МЕД И БЛАГОРОДНИ МЕТАЛИ ОТ МЕТАЛУРГИЧНИ ОТПАДЪЦИ

Тодор Ангелов¹, Иванка Вълчанова², Александър Цеков²

¹Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“, 1700 София

²Ионтех 2000 АД, България, София, ул. Фредерик Жолио Кюри 20, ет.15, ivanka.valchanova@gmail.com

РЕЗЮМЕ. Разработването на пълната технологична схема за хидрометалургично извличане на мед и благородни метали от различни металургични отпадъци ще бъде предмет на пилотен тест в края на 2016 година. Пилотният тест ще включва третиране на отпадъците в напълно интегриран, специално конструиран пилотен завод, който да потвърди, че подобни материали могат да бъдат излужвани в подходящата среда и че течно-екстракционните и преципитационните системи могат да бъдат използвани за извличането на мед и благородни метали под формата на търговски продукти. Изходните суровини, които ще бъдат третирани включват отпадни материали, генерирани от галванични цехове, заводи за метални покрития и метални рафинерии като металургични шлаки и прахове, утайки от мокрото обезпрашаване на изгорели газове, както и някои остатъци, получени при процесите на топене. Избраният за пилотния завод технологичен процес включва окислително излужване под налягане на омокрените/смлените отпадъци, конвенционална твърдо-течна сепарация на излужващата суспензия с помощта на високопроизводителна филтър-преса, медна течна екстракция и електролиза и извличане на благородните метали като сплав Доре чрез излужване, цементация с цинков прах и топене. Основните цели на пилотния тест ще бъдат тестването и демонстрирането на химизма и третирането на металургичните отпадъци в рамките на продължителен период от време, както и получаването на комерсиални крайни продукти. Настоящата работа включва преглед на предложената технологична схема и техническите характеристики на използваните процеси, и оценка на потенциала за производство на висококачествени продукти на мед и благородни метали от отпадни материали.

Ключови думи: металургични отпадъци, мед, благородни метали, излужване, течна екстракция, преципитация

DEVELOPMENT OF HYDROMETALLURGICAL PILOT PLANT PROCESS FLOWSHEET FOR COPPER AND PRECIOUS METALS RECOVERY FROM METALLURGICAL WASTES

Todor Angelov¹, Ivanka Valchanova², Alexander Tsekov²

¹University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", Department of Mineral Processing and Recycling, 1700 Sofia

²Iontech 2000 JSC, 20 Frederik Joliot Curie str., fl.15, 1113 Sofia, Bulgaria, e-mail: ivanka.valchanova@gmail.com

ABSTRACT. The complete process flowsheet for hydrometallurgical copper and precious metals recovery from different metallurgical wastes will be the subject of a pilot plant test at the end of 2016. This pilot plant will treat the wastes through a fully integrated, custom built pilot plant with the major focus to confirm that these materials could be leached in an appropriate media and that the solvent extraction and zinc dust precipitation systems could be used to recover copper and precious as commercial products. The target waste materials will be those produced by electroplating shops, metal finishers and metal refineries like metallurgical slags and dusts, sludges from the wet dedusting of burned gases, and melting losses. The process selected for the pilot plant involves oxidative pressure leaching of the milled/wetted waste, conventional solid/liquid separation of the leach slurry in high rate filter press, copper solvent extraction and electrowinning, and recovery of precious metals as a Dore bullion product via leaching, zinc dust cementation and smelting. The pilot plant test goal will be to test and demonstrate the chemistry and processing of the metallurgical wastes over an extended period and to produce final products for evaluation and commercial sampling. The purpose of this paper is to review the proposed process flowsheet and characteristics of the processes used, and to comment on the potential to produce high quality copper and precious metals products from waste materials.

Keywords: metallurgical wastes, copper, precious metals, leaching, solvent extraction, precipitation

Въведение

От металургичните производства се получават отпадни, мед-съдържащи продукти, включващи значителни съдържания на съпътстващи полезни компоненти. Такива са медни кекове от оловно-цинковите комбинати, оловни прахове от медодобивните, също и отпадни материали, генерирани от галванични цехове, заводи за метални покрития и метални рафинерии като металургични шлаки и прахове, утайки от мокрото обезпрашаване на изгорели газове, както и някои остатъци, получени при процесите на топене.

Съдържанието в тези материали на значителни количества основно мед, както и наличието на благородни метали, в голяма степен усложнява комплексното им усвояване по традиционни металургични схеми. С цел намиране на ефективен начин за преработка на металургичните отпадъци е разработена схема за пилотен хидрометалургичен завод, включваща: излужване на медта и благородните метали; течно-екстракционно концентриране; електрохимично отлагане на медта под формата на медни катоди; цементиране и топене на благородните метали до получаване на златно-сребърен концентрат. Тъй като извличането на медта и трудностите

при разделянето и от други нежелани метали, се определят от ефективността и селективността на използваните процеси, за извличането на медта са предвидени два основни процеса - сяроокисело и амонячно излужване (Silva et al, 2005), в зависимост от формата на медта в материала, последвани от киселинна и амонячна течни екстракции.

Целта на този пилотен проект е да се оцени и потвърди в по-голям мащаб хидрометалургичната схема за извличане на мед и благородни метали от отпадни материали и да се съберат допълнителни данни за по-нататъшно комерсиализиране на процеса.

Преглед/сравнение на техниките за преработване на металургични отпадъци

Основните възможности за третиране на металургичните отпадъци включват пирометалургични, хидрометалургични, физикомеханични и физикохимични техники (Rao, 2006).

Пирометалургичните техники включват топене на отпадъците в специални реактори, при което се получават шлака, сплав и пепели с различно съдържание на тежки метали (Quality in Non-ferrous Pyrometallurgy, 1995). Флотацията представлява физикохимична техника за третиране, включваща селективно обогатяване на ценните компоненти. Това е процес на взаимодействие между три фази, който зависи от много фактори – флотационни реагенти, рН, размер на частиците, плътност на пулпа и други (Shean et al., 2011). Използва се за разделяне на полиметални сулфидни материали, при което се получават три фракции: концентрат, междинен продукт и отпадък. Електромагнитната сепарация (Eddy Current Separation) представлява физикомеханична техника за третиране, при която на основата на разликата в електропроводимостта на минералните частици, материалът се разделя на следните фракции: магнитна фракция, фракция на цветни метали и неметална фракция. Този процес се използва за извличане на цветни метали от твърди отпадъци и също за разделяне на редица цветни метали един от друг (Dalmijn, 1990). Хидрометалургичните техники за третиране на металургични отпадъци се основават на излужване в киселинни или алкални разтвори, последвано от селективно отделяне на металите от тези разтвори с помощта на течено-екстракционни, йонообменни, електрохимични или преципитационни методи (Canterford, 1985; Cooper et al, 1995). По-долу е направен преглед и сравнение по няколко показателя на основните техники за преработване на металургични отпадъци.

Ефективност на рециклиране

Хидрометалургичното третиране на металургични отпадъци предлага много висока ефективност на рециклиране, дължаща се на комбинацията от процеси на излужване в различни среди, използването на високи температури и налягания, и изключително селективните процеси на течна екстракция и електролиза. Всичко това позволява третирането на различни отпадъци, достигане

на много висока степен на извличане и получаване на крайни продукти с високо качество.

При пирометалургичните техники, флотацията и електромагнитната сепарация ефективността на рециклиране не е толкова висока, тъй като при първите се получават технически метал (съдържащ голямо количество примеси) и шлака, която концентрира скалните примеси и пепелта от горивото, а при останалите - продукти, които задължително изискват по-нататъшна преработка.

Въздействие върху околната среда

Хидрометалургичното третиране на металургични отпадъци има минимално въздействие върху околната среда, дължащо се на:

- Незначителни количества на прахови и газообразни емисии, които лесно се минимизират, улавят и пречистват;
- Лесен контрол на течните потоци и работа в затворен цикъл;
- Възможност за третиране (оползотворяване и обезвреждане) на отпадни материали, които в повечето случаи са класифицирани като опасни за околната среда;
- Генериране на остатъци след излужването, които могат да се рециклират или използват за други цели.

В същото време при другите техники в повечето случаи се продуцират големи количества токсични газове, прахови емисии и твърди отпадъци (Canterford, 1985; Liew, 2008).

Възможност за третиране на различни суровини

Хидрометалургичните процеси дават възможност за третиране на различни по химичен и фазов състав, съдържание и форма на металите, металургични отпадъци. Пирометалургичните процеси също позволяват третиране на различни отпадъци, но при ниски съдържания на метали в тях, процесът е икономически неефективен (Pavez et al., 2004). Флотационните процеси се използват единствено за третиране на сулфидни материали (Barnes et al, 1993; Simon et al., 2013), а електромагнитната сепарация – на материали, в които ценните компоненти са в метална форма.

Ниска консумация на енергия

Основна алтернатива на хидрометалургичното третиране на металургични отпадъци по този показател е електромагнитната сепарация (Dalmijn, 1990), но нейното прилагане не води до получаване на краен продукт. Пирометалургичният метод изисква много повече енергия на единица продукция, в сравнение с хидрометалургичния метод. Хидрометалургичното третиране работи при сравнително ниски температури, сравнени с температури от 1000-1500 °C, които са типични за пирометалургията (Peasey et al, 2004; Liew, 2008; Marsden, 2008). Освен това много от топлината, отделена пирометалургичното третиране е трудно или невъзможно да се възвърне. При флотацията консумацията на енергия е висока, най-вече поради необходимостта от предварителна подготовка на материала – натрошаване, смилане.

Технологична схема

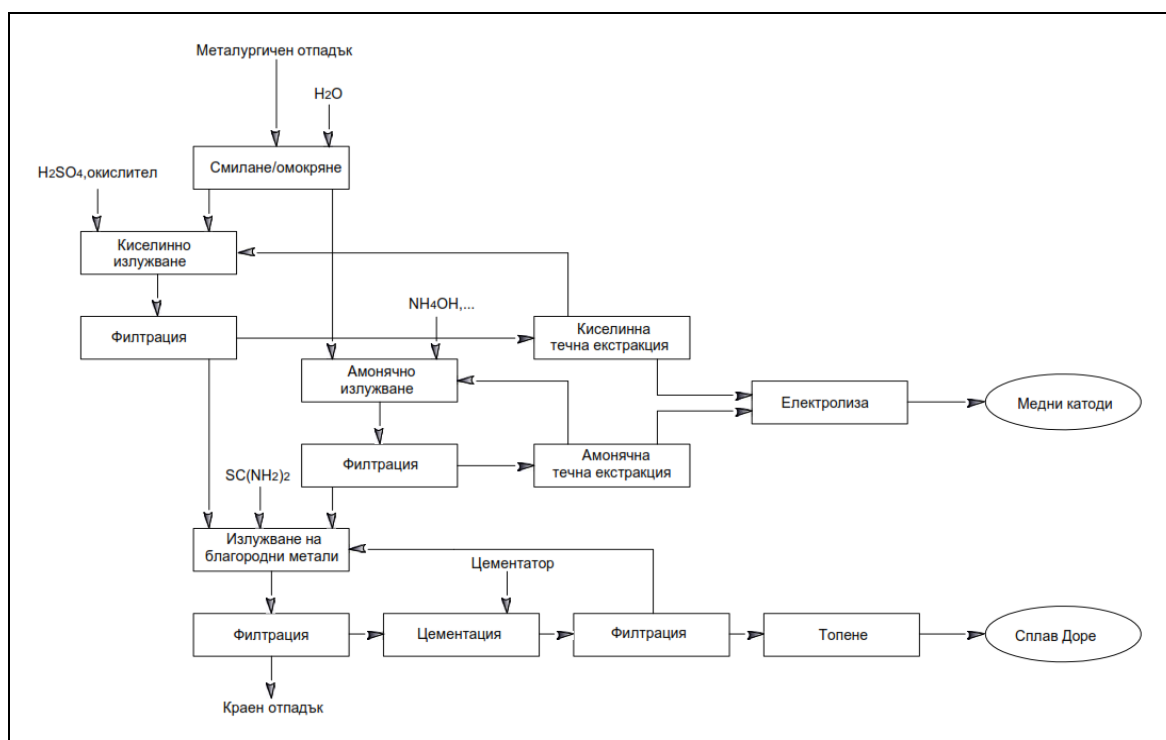
Пълната технологична схема за хидрометалургично извличане на мед и благородни метали от различни металургични отпадъци, представена на Фигура 1, включва следните последователни операции:

- **Агитационно/автоклавно излужване на мед** – разтваряне на металургичните отпадъци с киселинен или амонячен разтвор в агитационни съдове с възможност за работа при нормални и високи температури и налягания. По време на излужването, медта от материала преминава във воден разтвор, който се нарича набогатен излужващ разтвор, а златото и среброто се концентрират в твърдия остатък.
- **Течна екстракция на мед** – селективен към медта органичен реагент, наричан екстрактант се разтваря в органичен разтворител и се смесва с набогатения излужващ разтвор, получен при процеса на

агитационно/автоклавно излужване. Екстрактантът извлича медта от разтворите и го трансферира в органичната фаза. Разтвор на сярна киселина (беден електролит от електролизата) се смесва с органичната фаза, при което медта нея преминават във воден разтвор, представляващ богат електролит, готов за процеса на електролиза.

- **Електролиза на мед** – електролиза на богатия електролит, продуциран при процеса на течна екстракция, при което медните йони се отлагат върху катода и се получава краен продукт – медни катода с чистота 99,999%.

- **Излужване, преципитация и топене** – за извличане на благородните метали и получаване на златно-сребърен продукт с високо качество – сплав Доре.



Фиг. 1. Технологична схема за хидрометалургично извличане на мед и благородни метали

Описание на използваните технологични процеси

Излужване

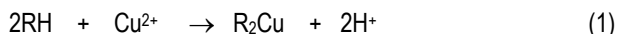
Предвидените за третиране отпадъци се подават във вибрационна мелница, където се смилат и омокрят до получаване на пастообразен продукт. Полученият продукт се подава чрез помпи към етапа на агитационно излужване, където в реактори се добавя сярна киселина в концентрация от 10 до 100 g/l за сярно-кисело разтваряне на металите, или разтвор на амоняк в концентрации до 60 g/l за амонячно разтваряне. Получената излужваща суспензия се подава в секцията за твърдо-течна сепарация, където с използване на филтърпреси се получават течна фаза, съдържаща разтворената мед, и

неразтворена твърда фаза, в която евентуално са концентрирани благородните метали и други ценни компоненти. Автоклавното излужване може да се провежда до температура 200°C, налягане – до 20 atm и с добавяне на окислителни, комплексирателни агенти и други.

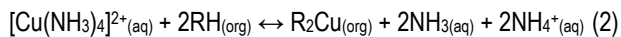
Течна екстракция

Набогатените излужващи разтвори получени при процеса на агитационно/автоклавно излужване постъпват в смесителната камера на смесител-утаител, където контактуват с органичен екстрактант, разреден с разтворител - деароматизирана керосинова фракция. Несмесващите се органична и водна фаза образуват емулсия, осигуряваща изключително ефикасен повърхностен контакт, по време

на който екстрактанта извлича медта от набогатените излужващи разтвори чрез йонообменните реакции, показани по-долу:



за киселинната течна екстракция



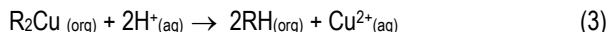
за амонячната течна екстракция

където: $RH_{(org)}$ е екстрактанта в органичната фаза;

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}$ е медно-амонячен комплекс във водната фаза;

$R_2Cu_{(org)}$ е медно-екстрактантния комплекс в органичната фаза.

След това водно-органичната емулсия постъпва в утаителя, където двете фази се разделят и всяка от тях през отделен преливник отива към следващото стъпало. Водната фаза, от която металите вече са извлечени и след като е преминала през екстракционна верига се връща към процеса на излужване. Преминвайки през промивно стъпало/а, набогатената с мед органика постъпва в реекстракционния смесител утаител. В смесителната камера на реекстракционното стъпало набогатената органика контактува с реекстракционен разтвор, който всъщност е електролит, върнат от електролизното отделение. По време на контакта в смесителя електролита „сваля“ (отделя) медта от органичната фаза по следната реакция:



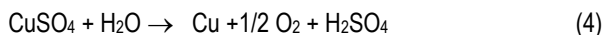
След това в утаителя, реекстрахираната органика и електролита се разделят и органиката се връща към екстракционните стъпала, а набогатеният електролит се подава към електролизното отделение.

Конфигурацията на медната киселинна течна-екстракционна верига е 2Ex1Wx2S – 2 екстракционни, 1 промивно и 2 реекстракционни стъпала, докато конфигурацията на амонячната е 1Ex2Wx1S - 1 екстракционна, 2 промивни и 1 реекстракционна стъпала.

Електролиза

Основната цел на електролизното отделение е получаването на медни катоди с висока чистота при сравнително високи плътности на тока (250-300 A/m²) и чрез поддържане на добра ефективност по ток (над 90%). Набогатеният електролит, напускащ реекстракцията преминава през два отделни етапа на филтриране преди да постъпи в електролизното отделение, а именно: флотационни колони и електролитни филтри. Пречистеният вече богат електролит преминава през топлообменник, където се подгрива до определена температура, отива в резервоара за богат електролит и след това се подава към електролизните вани. Преминал през тях той постъпва в резервоара за беден електролит и оттам отново се връща към реекстракционното стъпало.

Когато електролита тече през електролизните вани, към анод-катодната електрическа верига се подава електрически ток и медта отлага върху катодните плоскости по следната реакция:



Извличане на благородните метали

Твърдият остатък, получен след извличането на медта се подава в агитационни реактори за разтваряне на благородните метали. Излужването се провежда с тиокарбамид в слабокисела среда в присъствие на окислител при следния състав на излужващите разтвори: 5-10 g/l тиокарбамид и 10 g/l H₂SO₄, както и 2-6 g/l Fe³⁺ като окислител. За стабилизиране на тиокарбамида се използва натриев метабисулфит. Основните параметри, които се наблюдават по време на процеса са рН и редукиционния потенциал. Условиата на излужване се определят от състава на използваната суровина. Получената суспензия се филтрува на филтър-преса и се изпраща за цементация на разтворените благородни метали. Полученият преципитат накрая отива за топене в индукционна пещ до получаване на сплав Доре.

Суровини и крайни продукти

Металургичните отпадъци, които се предвижда да бъдат третирани в пилотния хидрометалургичен завод са представени в Таблица 1.

Таблица 1.

Наименование и код на отпадъците и съдържание на полезните компоненти

№	Наименование и код	Съдържание на полезни компоненти % (g/t)				
		Cu	Zn	Pb	(Au)	(Ag)
1	Прахове от електрофилтри 100603*	25%	9%	31%	40	140
2	Оловни прахове, 100603*	3%	8%	45%	1	120
3	Прахове от ръкавни филтри, 101009*	5%	55%	0%	0	0
4	Филтърни кекове, 110205*	45%	5%	5%	0	300
5	Галванични утайки, 10109*	15%	45%	0%	0	0
6	Металургични шлаки, 1010 03	27%	40%	0%	0	0

При хидрометалургичното третиране на металургични отпадъци се получават продукти с много високо качество:

Медни катоди, отговарящи на следните стандарти:

- ASTM B115-10: електролитни медни катоди (ASTM B115-10);
- ISO 197-1:1983: рафинирана мед (ISO 197-1:1983);
- BS EN 1978:1998: медни катоди, Cu Cath-1 (BS EN 1978:1998).

Медните катоди ще отговарят и на Copper Grade A, съгласно Лондонска метална борса - London Metal Exchange (LME) и съдържат минимум 99,99% Cu.

Златно-сребърен концентрат с високо качество (сплав Доре).

Заклучение

Основните цели на пилотния тест за хидрометалургично извличане на мед и благородни метали от различни металургични отпадъци, който ще бъде проведен в напълно интегриран, специално конструиран пилотен завод са представени по долу:

- Оптимизиране на операционните параметри на използваните процеси;
- Изучаване на ефектите от рециркулиране на процесните потоци и акумулирането на примеси за по-дълъг период от време - 6 месеца;
- Получаване на информация, необходима за проектиране на комерсиалния завод и за изготвяне на детайлна оценка на капиталните и операционните разходи;
- Тестване на контролните системи, операционните процедури и конструктивните материали;
- Оптимизиране на дизайна на оборудването;
- Добиване на практически опит и обучение на персонала;
- Получаване на достатъчно количество крайни продукти (катодна мед и златно-сребърен концентрат) които да бъдат напълно охарактеризирани.

Литература

ASTM B115-10: Electrolytic copper cathode; electrorefined and electrowon.

Barnes C.D., Lumsdaine J., O'Hare S.M., Copper converter slag treatment at Mount Isa Mines Limited, Mount Isa, Qld. In: *AusIMM Proceedings*, 298 (1), 1993, p. 31.

BS EN 1978:1998: Copper cathode, Cu Cath-1.

Canterford, J. H., *Winning metals with water*, 1985.

Cooper, W.C., Dreisinger D.B., *The principles and practice of leaching*, 1995.

Dalmijn, W. L., Practical applications of eddy current in the scrap recycling, In: *Second International Symposium Recycling of Metals and Eng. Materials*, 1990.

ISO 197-1:1983: Refined copper.

Liew, F.C., *TES-AMM Analysis*, 2008.

Marsden, J.O., *Energy efficiency and copper hydrometallurgy*, 2008.

Pavez, O., Rojas, F., Palacios, J., Sanchez, M. A review of copper pyrometallurgical slag utilization, *5th Waste Processing and Recycling Symposium*, CIM-MetSoc, 2004, 291-298.

Peacey, J., Guo, X.J., Robles, E., Copper Hydrometallurgy – Current Status, Preliminary Economics, Future Direction and Positioning versus Smelting, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2004, 560-568.

Quality in Non-ferrous Pyrometallurgy, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Quality in Non-Ferrous Pyrometallurgy*, 1995.

Rao, S. R., *Resource recovery and recycling from metallurgical wastes*, 2006.

Shean, B.J., Cilliers, J.J., A review of froth flotation control, *International Journal of Mineral Processing* 100(3): 2011, 57-71.

Silva, J.E., Soares, D., Paiva, A.P., Labrincha, J.A., Castro, F. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media, *Journal of Hazardous Materials B12*, 2005, 195 – 202.

Simon, F., Holm, O., Recovery of metals from waste, an example for the resource cycle, *World Resources Forum*, Davos, 2013.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. "Обогатяване и рециклиране на суровини".

ЦЕМЕНТАЦИЯ НА БЛАГОРОДНИ МЕТАЛИ ОТ КИСЕЛ РАЗТВОР НА ТИОКАРБАМИД

Теодора Янкова

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, катедра "Обогатяване и рециклиране на суровини", irena_mt@abv.bg

РЕЗЮМЕ. Бързите темпове на развитие на безцианидно извличане на благородни метали довеждат до необходимостта от изследване на последващите методи за цементацията им. Проучванията на процеса цементация на злато и сребро от кисел разтвор на тиокарбамид най-често се извършват с цинков, алуминев и железен прах, или чрез утаяване с натриев сулфид. В световен мащаб са проведени множество лабораторни тестове за определяне ефективността на тези методи. Получените високи степени на цементация на ценни компоненти дават основание тези методи да се считат за подходящи за използване при конкретни условия.

Ключови думи: цементация, железен прах, тиокарбамид

CEMENTATION OF PRECIOUS METALS FROM ACIDIC THIOUREA SOLUTION

Teodora Yankova

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, Department of Mineral Processing and Recycling, irena_mt@abv.bg

ABSTRACT. The rapid development of non-cyanide recovery of precious metals leads to the need of study the follow methods to their cementation. Studies of the process cementation of gold and silver from an acidic thiourea solution are most often carried out with zinc, aluminum and iron powder, or by precipitation with sodium sulphide. Worldwide have been conducted numerous laboratory tests to determine the effectiveness of these methods. The obtained high degrees of cementation of valuable components give reason those methods to be considered suitable for use under particular conditions.

Keywords: cementation, iron powder, thiourea

Въведение

Извличането на благородни метали чрез използване на тиокарбамид е една от най-проспериращите алтернативи на цианидирането. Това се дължи на ниската токсичност на процеса и високата степен на извличане на злато и сребро постигнати чрез него. За успешното прилагане на процеса в промишлени условия съществуват редица ограничения. Като такива могат да се посочат високи разходи за детоксификация, ограничена възможност за рециклиране и не леки за контрол експлоатационни параметри.

Като основен проблем при прилагането на тиокарбамид за извличане на благородни метали се откроява последващата цементация на златните и сребърни йони съдържащи се в разтвора.

Множество процеси са предлагани за извличане на злато и сребро от кисел разтвор на тиокарбамид. Най- популярните от тях са чрез цементация с метали, адсорбция с активен въглен, електролиза, използване на йонно обменни смоли, утаяване чрез динариев сулфид.

Целта на настоящото изследване е изучаване ефективността на методи за извличане на благородни метали от кисел разтвор на тиокарбамид. Направен е кратък обзор на световния опит при тяхното прилагане.

Извличане на благородни метали след цианиране

В световната практика се прилагат три метода за извличане на благородни метали след цианиране:

- Класическа схема, която включва разделяне на течната фаза от твърдата, чрез противоточна декантация или филтрация, избистряне и обезкислородяване на разтворите и утаяване на благородните метали с цинков прах, в присъствие на оловни соли като катализатор;
- Използване на йонообменни смоли за сорбция на благородните метали от разтвори или директно от пулпа;
- Адсорбция на благородни метали с активни въглища (Балтов, 2012).

Класическата схема за утаяване на благородни метали с цинк е прецизно разработена във всички стадии и обезпечава високи показатели при извличане на злато и сребро от разтворите. В много случаи освободените от благородни метали разтвори съдържат злато до 0.01 mg/l. Недостатъчно избистрените разтвори водят до намаляване на извличането на благородни метали и до влошаване на качеството на получените цинкови утайки (Фишман и др., 1976).

Използването на йонообменни смоли не е навлязло в масовата практика поради:

- Необходимостта от синтезиране на смоли със селективна способност и капацитет по отношение на благородни метали;
- Сложността на схемите и апаратурното оформление на цикъла елюация, при използване на сравнително неселективни смоли;
- Високия разход и високата цена на смолите;
- Проблеми при регенерация и многократно използване (Балтов, 2012).

През последните десетилетия в технологичните схеми навлиза процеса на адсорбция на благородни метали, разтворени в цианови разтвори, с помощта на активен въглен.

Механизмът на адсорбция на злато от активен въглен е изучаван дълго време, като съществуват три основни теории които обобщават наблюденията по този въпрос (Nicol, 1979).

- Златото се адсорбира като аурицианиден комплекс, задържано от електростатичната му Ван дер Ваалсова връзка.
- Златото преминава от аурицианиден комплекс в златен цианид (AuCN) и се адсорбира в този вид.
- Златото се редуцира до метално и като такова се адсорбира на повърхността на активния въглен.

Процесът на използване на активен въглен се прилага в практиката в три различни модификации, които носят названията: „въглен в пулп“, „въглен в излужването“ и „въглен в колони“ (Балтов, 2012).

Качеството на използваните активни въглища, по-точно тяхната механическа устойчивост, селективност и капацитет са от решаващо значение за прилагането им при цианирането. Значително по-добри са тези показатели на въглищата, получени от черупки на кокосови орехи. Обща характеристика на тези въглища е показана на табл.1 (Nicol, 1979).

Методите за извличане на благородни метали съдържащи се в цианидни разтвори, успешно се прилагат и при извличането им от кисел разтвор на тиокарбамид. Проведени са редица проучвания за определяне на тяхната ефективност.

Таблица 1

Някои физични свойства на активен въглен

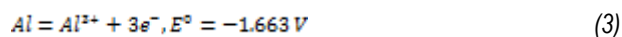
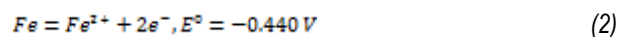
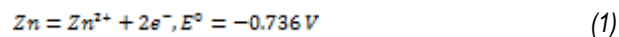
Параметър	Мерна единица	Стойност
Обща площ	m ² /g	1150-1250
Действителна плътност	g/cm ³	2.0-2.2
Насипна плътност		0.45-0.48
Обем на порите в частиците	cm ³ /g	0.70-0.80
Незаета обем пространство	%	38-42
Специфична топлина при 100°C	kcal/kg/1°C	0.20-0.25
Пепелно съдържание	%	1-4
Размер	mm	3.36-1.68
Твърдост	%	95-99

Извличане на благородни метали чрез цементация след тиокарбамидно излужване

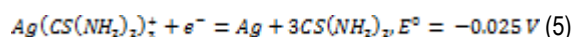
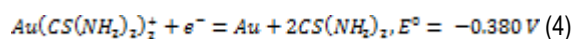
Цементация на злато с използване на цинков прах не е подходящ при тиокарбамидни разтвори тъй като отделянето на водород довежда до висока киселинна консумация (Simpson, et al., 1982). При провеждане на процеса цементация на злато и сребро от кисел разтвор на тиокарбамид се използват следните метали: алуминий, желязо и олово. Всеки от използваните метални елементи се намира преди златото и среброто в реда на относителна активност на металите. Това е предпоставка да ги изместват от техните соли и да протече процеса цементация.

Както е известно, електрохимичните полуреакции на цементация на злато и сребро от кисел разтвор на тиокарбамид са следните:

- За реакциите протичащи на анода



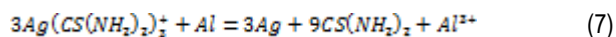
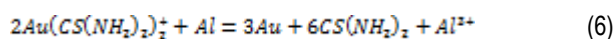
- За реакциите протичащи на катода



Скоростта на цементиране на злато и сребро, се очаква да бъде пропорционално на площта на металния прах и също така пропорционално на разликата в концентрацията на злато и сребро между разтвора и металната повърхност (Lee, et al., 1996).

Използване на алуминиев прах

Електрохимичните полуреакции за цементирането на злато и сребро от кисел разтвор на тиокарбамид посредством използване на алуминиев прах са следните (Lee, et al., 1996):

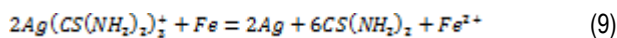
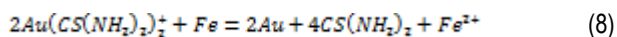


Най-обширни проучвания за цементирането с алуминий са извършени във факултета по минерални технологии на BRGH, Франция (Van Lierde, et al., 1982). Авторите представят ефекта на времето, температурата и концентрацията на алуминиев прах върху цементирането на злато, сребро и други елементи. Според получените от тях резултати, златото се цементира по-бързо при температура 70°C и при малък разход на алуминиев прах, докато за цементирането на сребро е необходимо по-голям разход на алуминий. Изследваният от тях кисел разтвор е съдържал следните количества ценни компоненти: Au от 15 до 20 ppm и Ag от 30 до 50 ppm. По време на проведените тестове са получени следните извлечения: Au от 97.2 до 99.5% и Ag от 90.5 до 94% (Raudsepp, 1987).

Използване на железен прах

Оловото и желязото проявяват сходни екстракционни свойства, но оловото притежава предимства по отношение на кинетика на цементирането, по-ниска консумация на реагент и по-ниски капиталови вложения (Lee, et al., 1996).

Електрохимичните полуреакции за цементирането на злато и сребро от кисел разтвор на тиокарбамид посредством използване на железен прах са следните (Lee, et al., 1996):



Освободените от анодната полуреакция електрони се придвижват през железния електрод към съседните, положително заредени сребърни участъци. Тези некомпенсирани отрицателни заряди се насочват и разполагат на границата Ag-електролит и участват в образуването на двоен електричен слой с отрицателен заряд на металната повърхност, привличащ положителни йони от електролита. Така, върху повърхността на сребърните зародиши, постъпващите от желязото електрони се приемат (усвояват) от Ag йони. Поради голямото електродвижещо напрежение ($E_{ДН} = 24.1$ V) на така образуваните галванични елементи, върху желязната повърхност започва бързо нарастване на сребърните отлагания. С течение на времето реалната площ, както на катодните, така и на анодните участъци нараства, а съотношението между тях зависи от морфологията на израстващите при цементирането сребърни депозити. Именно морфологията на отложенията има водеща роля в кинетиката на цементираните процеси. Образоващите се депозити могат да бъдат плътни и гладки или дендритни, и с ниска адхезия към реакционната

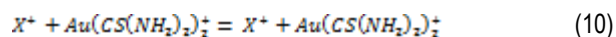
повърхност. За разлика от плътните, блокиращи повърхността отлагания, тези с дендритна структура ускоряват кинетиката на процеса. Колкото повече се развива във времето катодната повърхност, толкова повече се облекчава катодната реакция, поради по-лесен достъп на сребърни йони от разтвора до повърхността. При дифузионен или смесен дифузионно-кинетичен контрол на реакцията на отлагане на сребро, по-развитата повърхност ще доведе до намаляване на катодната поляризация, увеличаване на скоростта на цементирането и вероятно до изместване на смесения потенциал в положителна посока. Следователно, кинетиката на цементирането се влияе силно от промяната на морфологията на депозита с времето, което се определя преди всичко от природата и концентрацията на присъстващите в разтвора вещества, температурата и електродвижещото напрежение на действащите на повърхността микрогалванични елементи. Най-общо може да се твърди, че колкото по-голямо е електродвижещото напрежение (потенциалната разлика между анодната и катодната полуреакция) на галваничния елемент, толкова по-бързо и с по-фина дендритна (порьозна) структура ще нарастват сребърните кристали (Петрова, 2014).

Йонообменни смоли

Йонообменните смоли обикновено проявяват неселективни характеристики за адсорбция, което усложнява десорбцията на злато и сребро и може да отрови смолите и да доведе до замърсяване на елюата.

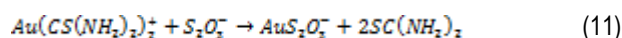
Методът за зареждане със злато и сребро от беден разтвор на тиокарбамид може да бъде съвместим с процедурата на елюиране и да бъде използван при извличането на злато. Това трябва да бъде лесна и за предпочитане доказана технология.

Златото може да се десорбира от йонообменни смоли или чрез химична реакция или чрез изместване. При методите с използване на химична реакция, златните комплекси на смола се разлагат и се формира злато, а смолата се отмива (Stofkova et. al, 2002). Механизмът за обмен е следния:



където: X^+ е йонната форма на смолата.

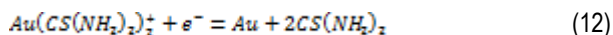
Елюирането на злато е лиганд - обменен процес, когато тиокарбамидният лиганд се заменя с тиосулфат. Анионният комплекс $AuS_2O_3^-$ се формира в зависимост от следната реакция:



Реакциите се стремят към получаване на стабилния комплекс $AuS_2O_3^-$ със стабилитетна константа $\log\beta=26$. Стабилитетната константа на комплекса $Au(CS(NH_2)_2)_2^+$ е $\log\beta=22$.

Електролиза

Утаяването на злато от кисел разтвор на тиокарбамид чрез електролиза се осъществява по следната реакция:

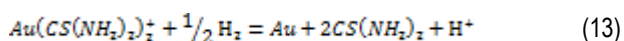


Това е дифузионно контролирана реакция с катодна потенциал вариращи от -0.15 до -0.35 V. Ако катодния потенциал се увеличи от -0,5 до -0.6V, отлагането на злато ще протече заедно с отделянето на водород. Образуват се неидентифицирани полимери, свързани с наличието на глюконат или цитратни йони в разтвора, което е проблем при използването на киселинни цианидни разтвори (Muiner, 1969), когато се използва тиокарбамид се наблюдава отделяне на водород (Groenewald, 1977).

Тиокарбамидът не пряко допринасят за катодна реакция на златото, но неговият окислен продукт, формамидин дисулфид може да намалява на катодната повърхност. Необходимо е да се отдели анодна и катодна камера в електролитната клетка, за да се избегне включването на сярата в получената златна пластинка и да се предотврати разпадането на злато от оксиданти, образувани на катод (Groenewald, 1977).

Понижаване на налягането

Този метод е познат при утаяване на платина, родий, паладий и сребро (Findlay, 1982), (Webster et al., 1957). Макар че не е възможно да се отделят благородни метали от цианидни разтвори поради стабилността на комплексите, използването му за утаяване на благородни метали от разтвори на тиокарбамид е успешно. Редукцията на злато (I) тиокарбамиден комплекс от кисел разтворна тиокарбамид протича по следната реакция:



Реакцията се катализира от платина и никел. Има данни за 98% утаяване на злато за един час при използване на платина. Наличието на излишък от тиокарбамид в разтвора влияе неблагоприятно върху утаяването на злато (Fitzpatrick, 1997).

Заклучение

В настоящата разработка е направен кратък обзор на най-обещаващите методи за извличане на благородни метали от кисел разтвор на тиокарбамид. Въпреки значителния брой на проведените лабораторни изследвания, повечето, ако не всички от посочените, показват някой ограничения, които биха възпрепятствали съвременното им приложение в минната, металургичната и други промишлености. Провеждането на процеса цеметация, например все още е не достатъчно изучено за дадените условия, което води до ограничаване на приложението му, за това допринасят и не леките за контрол експлоатационни условия. От друга страна високите степени на извличане на благородни метали посредством използването на

алуминиев и железен прах дават основание те да бъдат успешно прилагани в практиката.

Високият разход и цена на йонообменните смоли, както и тяхната неселективност и сложно апаратурно оформление са основни фактори поради които те не са навлезли в масовата практика. Процесите за извличане на злато и сребро от кисел разтвор на тиокарбамид чрез електролиза и понижено налягане показват значителни ограничения относно експлоатационните параметри. Това довежда до възпрепятстване на приложението им в съвременната индустрия.

Измежду всички посочени по-горе процеси, цеметацията посредством използване на алуминиев или железен прах изглеждат като най-благоприятни опции за извличането на благородни метали от кисел разтвор на тиокарбамид. Въпреки това, при разработването на тези методи, от изключително голямо значение е намаляването на консумацията на реагенти и подобряване извличането на ценния компонент (злато, сребро и др.).

Литература

- Балтов, И., И. Дончев, *Георесурси и технологии за преработка на златни и златосъдържащи руди в България*. С., Геология и минерални ресурси, 2012.
- Петрова, Т., *Извличане на метали от водни разтвори в магнитно-асистиранни слоеве*. Автореферат, 2014.
- Фишман, Н., В. Зеленов, *Практика обогатения руд цветных и редких металлов*. Изд Недра, 1967.
- Findlay, M., *The Use of Hydrogen to Recover Precious Metals*. Precious Metals, M.I. El Guinday, Pergamon Press, Toronto, 1982.
- Fitzpatrick, F. *Solvent impregnated resins for the recovery of gold from gold (I) thiourea solutions*. A thesis, 1997.
- Groenewald, T. *The Dissolution of Gold in Acidic solutions of Thiourea*. Hydrometallurgy, Vol. 1, 1976
- Lee, H., Sung Gyu Kim, Jong Kee Oh, *Cementation behavior of gold and silver onto, Zn, Al, and Fe powders from acid thiourea solutions*, Canadian Metallurgical Quarterly, 36, 1997.
- Nicol, M., The adsorption of dissolved on activated charcoal in Nimcix contactor. JSAIMM, 12, 1979.
- Raudsepp, R., *proc. Int. Simposium on Crystallization and Precipitation*, Saskatoon, 1987.
- Stofkova, M., M. Stofko, *Ion exchange resin use for Au and Ag separation from diluted solutions of thiourea*. METABK, 41, 2002
- Muiner, G. B., *Polymer Codeposited with Gold During Electroplating*. Plating, Vol. 56, 1969.
- Van Lierde, A., P. Ollivier and M.V. Lesoille, *Development du Nouveau Proc.d. de Traitement pour le Minerai de Salsigne*, Ind. Min., Les Tech. Vol. 1a, 1982.
- Homogeneous Catalytic Activation of Molecular Hydrogen in Aqueous
- Webster A. H., J.V. Halpern, *Solutions by Silver Salts. III. Precipitation of Metallic Silver from Solutions of Various Silver Salts*. Journal of Physical Chemistry, Vol. 61, 1957.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. "Обогатяване и рециклиране на суровини".

CYANIDES CONCENTRATION AND SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION, MEETING THE TIGHTEN REQUIREMENTS FOR SURFACE WATER MONITORING

Marinela Panayotova, Gospodinka Gicheva

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

ABSTRACT. Tightened requirements for surface water monitoring pose in front of small laboratories challenges related to determination of cyanides concentrations. A reliable simple method for cyanides preconcentration in real water samples, preserved by addition of NaOH to pH 12.0-12.5, is proposed. The optimum conditions found are: water samples evaporation, as alkalisied, at 70 °C, while being stirred or without stirring, for up to one hour to achieve 2.5-3.5 fold concentration of the sample. The cooled preconcentrated samples, can be analysed using Spectroquant® 1.09701 Cyanide Test, which corresponds to DIN 38405-13 and is analogous to ISO 6703, EPA 335.2, APHA 4500-CN-E, and ASTM D2036-09 D. Concentrations in the range of 0.001 – 0.005 mg/L free CN⁻ can be determined with satisfying accuracy and reproducibility.

Keywords: cyanides, surface water, spectrophotometry, monitoring, ion exchange,

КОНЦЕНТРИРАНЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ЦИАНИДИ, ОТГОВАРЯЩО НА ПОВИШЕНИТЕ ИЗИСКВАНИЯ ЗА МОНИТОРИНГ НА ПОВЪРХНОСТНИ ВОДИ

Маринела Панайотова, Господинка Гичева

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

РЕЗЮМЕ. Повишените изисквания към мониторинга на повърхностните води поставят пред малките лаборатории предизвикателства, свързани с определяне на цианиди в ниски концентрации. В работата се предлага надежден и прост метод за предварително концентриране на цианиди в реални водни проби, консервирани чрез добавяне на NaOH до pH 12.0-12.5. Оптималните определени условия са: изпаряване на водните проби, както са алкализирани, при 70 °C, при разбъркване или без разбъркване, в продължение на един час, за да се постигне 2.5-3.5кратно концентриране на пробата. Охладените концентрирани проби, могат да бъдат анализирани, като се използва Spectroquant® 1.09701 тест за цианиди, който съответства на DIN 38405-13 и е аналогичен на ISO 6703, EPA 335.2, APHA 4500-CN-E и ASTM D2036-09 D. Концентрации в обхвата 0.001 - 0.005 мг / л свободни CN⁻ може да се определят с удовлетворяваща точност и възпроизводимост.

Ключови думи: цианиди, повърхностни води, спектрометрия, мониторинг, йонен обмен

Introduction

Cyanides enter the environment from natural and anthropogenic sources. Industrial wastes are the most important sources. Cyanides are used in electroplating, plastics and pharmaceutical production, metallurgy, mining activities, etc. Various industries worldwide produce around 1400000 tons of cyanide per year (Rosentreter et al., 2015). Under normal conditions, the concentrations of hydrogen cyanide (HCN) and cyanide ion (CN⁻) are equal at pH of approximately 9.4. At lower pH value the amount of HCN increases reaching practically over 99 % at pH < 7, and at pH >11 practically only CN⁻ are available in the water (over 99 %) (Scott and Ingles, 1981). The sum of HCN and CN⁻ in a sample is referred to as "free cyanide". For analytical purposes "free cyanide" is defined as the amount of HCN liberated from a solution at pH 6.0. Metal cyanide complexes (of Zn, Cd, Cu, Hg, Ni, and Ag) that dissociate under weak acid conditions of pH 4.5 – 6.0 to produce environmentally significant concentrations of free cyanide are referred to as "weak acid dissociable" (WAD) cyanide. Complexes of cyanide with gold, cobalt and iron are strong and stable, in solution they degrade much more slowly than WAD cyanide under normal chemical

and physical conditions and are referred to as "strong cyanide complexes".

"Free cyanide" is bioavailable and toxic to mammals and to organisms in aquatic environments. Cyanide's toxicity results from its tendency to bind irreversibly to the iron of the enzyme cytochrome C oxidase, hindring the electron transport from cytochrome C oxidase to oxygen and resulting in hypoxia. Tissues that mainly depend on aerobic respiration, such as the central nervous system and the heart, are mainly affected. The "dose-effect" curve of the acute effects of HCN and CN⁻ in humans is steep. While slight effects occur at exposure to HCN levels of 20–40 mg/m³, 50–60 mg/m³ can be tolerated for 20 min to 1 h without immediate or late effects, 120–150 mg/m³ are dangerous to life and may lead to death after 0.5–1 h, 150 mg/m³ dose is likely to be fatal within 30 min, 200 mg/m³ is likely to be fatal after 10 min, and 300 mg/m³ is immediately fatal. Acute exposure to cyanide has occurred most frequently by the oral route from suicides or by accidental poisonings. It was estimated that death occurred after absorption of an average of 1.4 mg CN⁻/kg body weight. The lowest determined fatal dose is 0.54 mg CN⁻/kg body weight. In most poisoning cases, a large amount of the ingested cyanide remained in the

gastrointestinal tract (thus, using the dose ingested as an indicator of the lethality of cyanide is misleading) (UNEP, 2004). Acute toxicity concentrations to various fish species is in the range of 20-640 µg CN⁻ per liter. The more sensitive rainbow and brown trout generally exhibit acute toxicity in the range of 20-80 µg/L of free cyanide. Chronic toxic effects are reported in fish in the range of 5-20 µg/L. Cyanide concentrations that kill fish often do not adversely impact lower aquatic organisms like crustaceans and mussels (Ingles and Scott, 1987). The highest concentration of cyanide allowed in drinking water by the US EPA (Environmental Protection Agency) is 200 µg/L (EPA, 1983). The Directive 1998/83 of the European Parliament on the quality of drinking water sets lower limit of 50 µg/L (EU, 1998), while the maximum amount of cyanides allowed in mineral waters according to Directive 2003/40/EU is 70 µg/L (EU, 2003), which is the same as the World Health Organization limit in drinking water (WHO, 2008). For preserving ecosystems lower limits are needed and that's why Australian and New Zealand Environmental and Conservation Council set a standard of trigger values for freshwater and marine water (that provides for protection of 99% of the species) as 4 and 2 µg/L, respectively (ANZECC, 2000).

Bulgarian legislative documents (Decree № 9 / 2001 for the quality of water intended for drinking purposes, Decree № 12 / 2002 on quality requirements for surface water intended for drinking water supply and Decree 1 / 2007 for exploration, use and protection of groundwater) introduced 50 µg/L as a maximum allowable concentration of cyanides (Bulgarian Council of Ministers, 2001; Bulgarian Council of Ministers, 2002; Bulgarian Council of Ministers, 2007). Decree N-4 on the surface waters characterization (Bulgarian Council of Ministers, 2013) gives as the maximum allowable concentration of 5 µg/L free cyanide (CN⁻), however, the regulated average annual value should be 1 µg/L free cyanide. To check the compliance to such standards is demanding work.

Methods for free cyanides determination

The aquatic "free cyanide" analytical method reports the sum of both forms of free cyanide – the cyanide ion (CN⁻) and hydrogen cyanide (HCN), plus cyanide from the breakdown of the weak complexes that dissociate into free cyanide at pH 6 to pH 8 in an aquatic environment. Methods applied to determine "free cyanide" concentrations should not alter the stability of stronger cyanide complexes, as they may otherwise be included in the free cyanide result.

Optical methods

Titrimetric determination of cyanides is based on the development of turbidity due to silver cyanide that forms as a result of the reaction between the cyanide and added silver nitrate solution. Various modifications to the argentometric procedure have been suggested.

Spectrophotometric methods for cyanide assessment are based on direct, indirect and enzymatic reactions. Conversion of cyanide into cyanogen chloride or cyanogen bromide followed by chromogenic reactions with pyridine solutions of barbituric acid or isonicotinic acid-barbiturates have been suggested for use in static mode for determining cyanide over

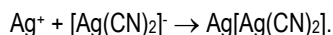
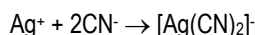
the concentration range 0.04–1.20 µg/mL with a detection limit of 0.02 µg/mL and for hydrodynamic analysis of 0.4–5.2 µg/mL cyanide (Hassanet et al., 2007). Direct reaction of cyanide with 2,2-dihydroxy-1,3-indanedione in alkaline media (Drochioiu, 2002) or ninhydrine to give colored products has been reported (Chueachot and Chantal, 2014). Enzymatic spectrophotometric determination of cyanide involves catalytic oxidation of l-tyrosine using tyrosinase enzyme. The dark colour, developed due to the formation of melanin, is suppressed by cyanide ion (Tatsuma et al., 2000).

Determination of cyanide by indirect methods is based on decoloration of some colored complexes such as Ag⁺/N-(2-thiozoly-2-hydroxybenzamide) (Garg et al., 1999), Cu²⁺/N,N-diethyl-1,4-phenylene-diamine (Hoshino et al., 2003). Determination of cyanide in drinking and ground waters is described, which is based on its catalytic effect on the oxidation of Janus green (and decrease in its absorbance). The method can be applied in the range of 0.01 – 0.5 mg/L CN⁻ with a detection limit of 0.007 mg/L (Abbasi et al., 2010). Reaction of cyanide ions with a chlorinating agent to form cyanogen chloride, which in turn reacts with 1,3-dimethylbarbituric acid to form a violet dye (pyridine-free König reaction), which is determined photometrically, is the basis of Spectroquant® 1.09701 Cyanide Test, which is widely accepted. The method corresponds to DIN 38405-13 and is analogous to ISO 6703, EPA 335.2, APHA 4500-CN- E, and ASTM D2036-09 D. The method can be used in the range of 0.002 – 0.5 mg/L CN⁻. Many cyanine dyes are both colored and fluorescent. Shang and Dong (2009) have described a way of measuring cyanide, based on the fact that in an oxygen-bearing solution (air exposure), cyanide forms aurocyanide complex. Fluorescence is observed when a fluorescent dye and gold nanoparticles present in the same solution under "tuned conditions". When cyanide is added to this solution, it rapidly attacks the gold nanoparticles, reducing their size and the observed fluorescence emission changes. A limit of detection (LOD) of 0.6 µM was reported. The fluorescence of CdTe quantum dots (QDs) is significantly reduced by the presence of small amounts of Cu²⁺ ions which adsorb on the CdTe QDs and the paramagnetic Cu²⁺ quenches the fluorescence. In the presence of cyanide, the fluorescence is restored as CN⁻ complexes the Cu²⁺ and removes it from the QDs surface. The LOD of 0.15 µM is reported (Shang et al., 2009). A fluorescence method is described for selective and sensitive determination of cyanide ion in aqueous solution based on functionalized zinc sulfide (ZnS) quantum dot as luminescent prob. The ultra-small ZnS nanoparticles exhibited a strong fluorescent emission at about 424 nm. The fluorescence quenching is observed in presence of CN⁻ ions, which interact with ZnS QDs. The method can be applied in the range 2.44×10^{-6} to 2.59×10^{-5} M CN⁻ with a detection limit of 1.70×10^{-7} M at pH 11 (Shamsipur and Rajabi, 2014). Gavrillov et al. (2005) reported a method based on the enhanced chemiluminescence of alkaline solutions of luminol, containing p-nitrobenzaldehyde and hemin, in presence of cyanide. They claimed a LOD of ≈ 4 nM.

Electrochemical methods

The cyanide titration with AgNO₃ with potentiometric endpoint determination was first reported in 1922. The most widely used indicator electrode is the silver rod. Two points of inflexion are obtained in the potentiometric titration curve, the first being due

to the formation of a soluble silver complex, and the second is related to the appearance of insoluble silver(I) cyanide:



The change in slope of the first potentiometric inflexion is about ten times greater than that of the second and it is less susceptible to interferences. That's why, it is normally used in practical applications.

Commercial ISEs for cyanide are available, however, they display numerous interferences with halides, sulfide and various metals that are complexed by cyanide, e.g., cadmium, silver, zinc, copper, nickel and mercury (ATSDR, 2014).

Amperometric titrations are the choice for relatively low concentrations of cyanide and for automated procedures. For amperometric titrations, rotating or vibrating platinum electrodes are preferred, with dilute silver nitrate solution as the titrant. The developed electrode, made of silver nanoparticles doped silica nanocomposite on gold, uses the electrochemical reaction that occurs between the Ag nanoparticle and CN^- . The reported LOD is 14 nM (Taheriet al., 2009). The amperometric detection of CN^- is subjected to interferences and the electrode response changes over time. The electrode must be frequently reconditioned and recalibrated. The first is achieved by carrying out a chromatographic separation prior to amperometric detection. The second problem is avoided by rapidly cycling the electrode through pre-measurement, measurement and cleaning potentials. The two techniques together are referred to as ion chromatography with pulsed amperometric detection (IC-PAD) (Ma and Dasgupta, 2010). Christison and Rohrer (2007) stabilized cyanide by treating the sample with sodium hydroxide, then removed transition metals with a cation-exchange cartridge, and applied amperometric detection achieving a LOD less than 40 nM cyanide.

Modern instrumental analysis

The cyanide can be measured by indirect flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Cadmium carbonate on silica gel bed was used and a LOD of 0.2 mg/L was achieved (Noroozifar et al., 2005). Dadfarnia et al. (2007) applied a micro-column of immobilized (N,N"-bis(salicylidene) ethylenediamine) on sodium dodecyl sulphate - coated alumina, saturated with silver ion. With dilute NaOH as carrier, they inject a 250 μL aliquot of the cyanide bearing sample. A detection limit of 0.06 mg/L cyanide was reported.

Mass spectrometry, gas chromatography-mass spectrometry, gas chromatography (GC) with nitrogen-phosphorus detector (NPD), and the electron capture (ECD) detectors have been developed and used mainly for determining the cyanide in biological samples (blood, plasma, urine). Their LOD is in the range of 0.57 - 3 $\mu\text{g/L}$ (Themelis et al, 2009; Ma and Dasgupta, 2010). A gas chromatography-tandem mass spectrometric (GC-MS/MS) method has been established for the determination of cyanide in surface water. This method is based on the derivatization of cyanide with 2-(dimethylamino) ethanethiol in surface water. The organic derivative was extracted with 3 mL of ethyl acetate, and then

measured by using GC-MS/MS. Under the established conditions, the detection and quantification limits were 0.02 $\mu\text{g/L}$ and 0.07 $\mu\text{g/L}$. The common ions Cl^- , F^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} and sea water did not interfere in cyanide detection, even when present in 1000-fold excess over the CN^- species (Kang and Shin, 2014). Table 1 compares different analytical methods for determining cyanide in environmental water samples, on the basis of the data, available in the already cited papers.

Table 1. Comparison of different analytical methods for determining cyanide in environmental water

Method	LOD, $\mu\text{g/L}$	Method	LOD, $\mu\text{g/L}$
Amperometry with novel electrodes	0.4	HPLC – FLD	0.1
Atomic absorption spectrometry	60	HPLC – UV	10
Chemiluminescence	0.1	IC - PAD	1
FIA/ Spectrophotometry	20	ISE/Potentiometry	50-650
FIA/FAAS	60	QCMM	2
Fluorimetry	15	QD Fluorimetry	0.4
GC – NPD, GC - ECD	0.6 - 3	Spectrophotometry	2
GC-MS/MS	0.02	Titrimetry	1000

FIA – Flow injection analysis, FAAS – Flame atomic absorption spectrometry, ISE – ion sensitive electrode, UV – spectrophotometric method, FLD – Fluorescence detector, QCMM - Quartz crystal mass monitor

As it can be seen from the Table 1, the spectrophotometry – a method which can be used practically even in not highly equipped laboratory, gives good results in the low concentration range. If the sample can be concentrated 2- 4 times by simple methods, the spectrophotometry would be the suitable choice to monitor surface water in compliance with the latest stringent requirements for surface waters protection.

Methods for cyanides concentration

In general, some ions in a sample can be concentrated using: selective precipitation followed by dissolution; solvent extraction followed by stripping; ion exchange, followed by elution; and sample partial evaporation. Of course, in the latter case, the concentration of all ions presenting in the water is increased. Since the aim was to concentrate water bearing very low concentrations of CN^- , precipitation was not considered as suitable method.

Four cycles of cyanide extraction from water samples (500 mL) with 25 mL of 0.25 M tributyltin hydroxide in trichloroethylene, which is then stripped with 2 M sodium hydroxide, the organic reagent being used for a further extraction of the water sample, followed by titration with silver nitrate solution, with *p*-dimethyl-benzylidene-rhodanine as indicator, gave a LOD of 4 $\mu\text{g/L}$ (Wronski, 1981). The method is labor intensive and uses a compound of the banned TBT (UNEP, 2009).

That's why the present work was aimed at studying ion exchange, followed by elution, and sample partial evaporation as means for cyanides concentration.

Cyanides preconcentration by the use of amine-functionalized anion-exchange resins, followed by back-extraction with a sodium hydroxide solution has been reported (Pohlandt et al., 1983; Kurama and Çatalsarik, 2000). It has been found that cyanide decomposition depends on the temperature and time. At initial CN⁻ concentration of 0.2 M (with pH of 13.3), the observed loss of cyanide was correspondingly 0.0 and 1.1 and 5.7 % - for 30 min at temperatures 50, 72 and 95 °C. For the same temperatures, but for 24 hs, the loss of cyanide was correspondingly 2.2, 20.2 and 84.5 %. The oxidation of cyanide is facilitated in the presence of oxygen in the cyanide-bearing solution (Adams, 1990). These findings directed us to the idea of working at 55 and 70 °C and of studying the impact of water stirring.

Methods and materials

Experiments were conducted with model waters, bearing 0.005 mg/L CN⁻, prepared by spiking distilled water and three different types of table-water (Table 2) with 1 mg/L KCN solution (prepared by using 1 g/L KCN Merck Ref. No. H032.01.O.L1, 99.99% KCN and distilled water). Five liters of different matrixes model waters were prepared to be used in all experiments, and solutions pH was risen to 12.3 by adding sodium hydroxide, following the procedure used to preserve field real water samples. Chosen method for concentration was applied also to real surface and ground water samples.

The ion-exchange resin, Wofatit AD 41 was used. Experiments were conducted batch wise in a cylindrical glass column with a diameter of 10 mm and a height of 75 mm. The resin (10 g) was packed into the column above glass wool. 50 mL of cyanide bearing water was left to contact with the resin for 2 hours. Then, the elution was carried out in 3 stages, each one with 5 mL 0.2 M NaOH solution. (Volumes, contact time and concentrations used were determined by preliminary experiments, carried out with distilled water spiked with KCN solution.)

Table 2. Macro-parameters of used table-water matrixes.

Water type, Component	Type I	Type II	Type III
Na ⁺	20.0	84.21	28.00
K ⁺	3.1	0.57	0.40
Ca ²⁺	72.7	8.29	1.60
Mg ²⁺	7.8	1.10	3.5
Cl ⁻	7.7	11.66	2.84
SO ₄ ²⁻	69	107.2	19.75
HCO ₃ ⁻	231	78.08	15.25
CO ₃ ²⁻	-	8.40	27.01
pH	7.23	8.71	9.65
χ, μS/cm	550	420	140

Type I - Hydrogen carbonate-sulfate-calcium; Type II - Sulfate-hydrogencarbonate-sodium; Type III - Carbonate-sulfate-sodium

Evaporation experiments were conducted with 50 mL samples of different table waters, bearing cyanide. Impact of temperature, water pH value, treatment time, and sample stirring was studied. The impact of pH value was studied by carrying out experiments with CN⁻ bearing water with initial pH values of 9.8 and 12.3. To reach a concentration coefficient (initial water volume to water volume after evaporation) in the

range 2.5 – 3.5 was aimed. Temperature was kept with the aid of Huber MPC K6 thermostat, pH was measured with Hanna pH 211 and adjusted with H₂SO₄ (1:1), 2 M H₂SO₄, and 2 M NaOH. Concentration of cyanides was determined with Spectroquant Cyanide test kit and Spectroquant NOVA 60 spectrophotometer.

The relative error (Δ, %), standard deviation (σ) and the confidence limits (ξ) were calculated using the following equations:

$$\Delta, \% = (x_r - x_{av}) / x_r, \quad (1)$$

where x_r – real value (0.005 mg/L CN⁻), achieved by precise addition of known amount of standard solution of KCN; x_{av} – the average of all measured values;

$$\sigma = \{[\sum (x_i - x_{av})^2] / (n-1)\}^{1/2}, \quad (2)$$

where, x_i – the corresponding measured value; x_{av} – as above; and n – number of measurements;

$$\xi = x_{av} \pm (t \cdot \sigma) / n^{1/2}, \quad (3)$$

where t – the Student's (T) distribution factor for two-sided critical regions, taken for 95 % statistical probability, n and x_{av} – as above.

Results and discussion

Ion-exchange experiments carried out with distilled water, polluted with CN⁻, showed good accuracy and reproducibility of the method. However, when table-waters were used as CN⁻ carrier, the accuracy decreased and the determined concentrations were around 50 % of the theoretical one. These data could be explained by the fact in the presence of metal ions cyanides are known to act as a strong ligand forming stable complexes. It has been shown that organic anion exchanger has very high affinity towards some of the metal-cyanide complexes (Dainton, 1965). That is the reason why their elution becomes challenging procedure. It was established that using ion exchange resin (as well as other type of sorbents) to remove heavy metals (zinc, copper) from pure systems is very effective but in the presence of cyanide ions the resins capacity rapidly decreases (Bose, 2002). One must also take into consideration the fact that in "real" water the concentration of presenting anions - macro-components is a lot higher than the concentration of cyanide anions, so that those anions can affect the ion exchange process by competition for functional groups. Other major problem is that it is difficult to find resin which is selective towards cyanide anions. That contributes to the problem, especially when cyanides concentration is in ppb range (Fernando, 2002). That obstacle could be overcome by using reactive ion exchange method as some authors suggest. The process includes in situ precipitation of metal cyanides (in form of hexacyanoferrate (II) and (III)) thus allowing preconcentration of ppb range with a factor of 100 or more. However, the procedure requires significant time and efforts.

Data from experiments, carried out with three parallel samples of the each of the three types of CN⁻ - bearing water matrixes, at temperatures of 55 °C (at time of 3 hours) and 70 °C (at time of 1 hour), and initial pH value of 9.8, gave as result of the analysis, cyanide concentrations around 50 % of the theoretical one. Data from experiments, carried out under the same conditions, but at the initial pH of 12.0 gave as result of the analysis, cyanide concentrations in the range of 60 - 90 % (for 55 °C), and in the range of 92 - 102 % (for 70 °C), compared to the theoretical one. The conclusion drawn is that real water samples have to be concentrated in the state as received from the field sampling, i.e. preserved with NaOH till pH of 12 - 12.5.

Data from additional to above-described experiments, carried out with three parallel samples of the each of the three types of CN⁻ - bearing water matrixes, with initial pH value of 12.3, and different times - 3 hours (at 55 °C) and 1 hour (at 70 °C), gave as result of the analysis, cyanide concentration in the range of 65 - 93 % (for 55 °C), and in the range of 95 - 105 % (for 70 °C), compared to the theoretical one. Lower concentrations, especially for samples concentrated at 55 °C, were measured when types I and II of water matrixes were used. This could not be attributed to the impact of matrix water initial pH value on the cyanide speciation, since initially water pH was raised to 12.3 and then CN⁻ was added.

Since better results were obtained for shorter evaporation times at higher temperatures, further experiments were conducted under these conditions. Three parallel samples of the each of the three types of CN⁻ - bearing water matrixes, with pH 12.3 were heated for 40 min at 70 °C and mixing (300 rev/min, MR 25 stirrer, Germany). Results, obtained for cyanides concentrations were in the range of 95 - 105 %, compared to the theoretical one. Consequently, samples mixing for relatively short heating time at 70 °C did not lead to a decrease in the analytical results.

Ten parallel samples of the each of the three types of CN⁻ - bearing water matrixes were evaporated for 1 hour at temperature of 70 °C without mixing. A concentration coefficient in the range 2.5-3.5 was achieved, the difference is attributed mainly to the difference in thickness, diameter and glass type of the beakers used, as well as to small variations in heating time. In general, no significant differences in the determined cyanide concentrations were found for the upper and lower limit of the concentration coefficient range. Data obtained were used to calculate the accuracy and precision - Table 3.

The preconcentration method (evaporation for 1 hour at temperature of 70 °C) was used to analyze real samples of surface and groundwater, which were preserved by addition of NaOH to reach pH 12.4. Concentrations obtained were in the range of 0.001 - 0.004 mg/L CN⁻. Good assay reproducibility was obtained, based on three determinations for each water sample.

Table 3. Macro-parameters of used table-water matrixes.

Water type, parameter	Δ , %	σ	ξ , mg/L
Type I	- 7,8	$2,589 \cdot 10^{-6}$	0,0046+0,000002
Type II	- 6,6	$2,441 \cdot 10^{-6}$	0,0047+0,000002
Type III	+ 7,8	$1,909 \cdot 10^{-6}$	0,0054+0,000001
The three types together	- 2,2	$1,071 \cdot 10^{-5}$	0,0047+0,000008

Conclusion

A reliable simple method for cyanides preconcentration in real water samples, preserved by addition of NaOH to pH 12.0-12.5, has been developed. Water samples have to be evaporated, as alkalized, at 70 °C for up to one hour to achieve 2.5-3.5 fold concentration of the sample. Samples stirring can decrease the heating time to 40 min. The preconcentrated samples, after being cooled, can be analyzed using Spectroquant® 1.09701 Cyanide Test, which corresponds to DIN 38405-13 and is analogous to ISO 6703, EPA 335.2, APHA 4500-CN- E, and ASTM D2036-09 D. This way determinations can be realized which meet the tighten requirements for surface waters characterization.

References

- Abbasi, S., Valinezhad, R., hani, H. A novel kinetic spectrophotometric method for the determination of ultra trace amount of cyanide. *Spectrochimica Acta Part A* 77, 2010, -12-116.
- Adams, M. D. The chemical behaviour of cyanide in the extraction of gold. 1. Kinetics of cyanide loss in the presence and absence of activated carbon. *J. S. Afr. Min. metall.*, 1990, 90, 2, -7-44.
- ANZECC, Australian and New Zealand Environmental and Conservation Council (ANZECC), Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand. *Australian Water Quality Guidelines for Fresh and Marine Water*. 2000, pp. 3.4-5, http://www.mincos.gov.au/data/assets/pdf_file/0019/316126/wqg-ch3.pdf.
- ATSDR, The Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological profile for cyanide*, Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, 2014, 201-219, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp8-c7.pdf>.
- Bose, P., Bose, M. A., Kumar, S. Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanide, *Advanced Environmental Research*, 2002, 7, -79-195.
- Bulgarian Council of Ministers, 2001. Decree № 9 / 16.03.2001 for the quality of water intended for drinking purposes, *Bulgarian State Gazette* No. 30/28.03.2001.
- Bulgarian Council of Ministers, 2002. Decree № 12 / 18.06.2002 on quality requirements for surface water intended for drinking water supply, *Bulgarian State Gazette* No. 63/28.06.2002, amended *Bulgarian State Gazette* No. 15 / 21.02.2012.
- Bulgarian Council of Ministers, 2007. Decree 1 / 10.10.2007 for exploration, use and protection of groundwater, *Bulgarian State Gazette* No. 87 / 30.10.2007.
- Bulgarian Council of Ministers, 2014. Decree N-4 on the surface waters characterization, *Bulgarian State Gazette* No. 22 /

- 5.03.2013, amended *Bulgarian State Gazette* No. 79 / 23.09.2014.
- Christison, T. T., Rohrer, J. S. Direct determination of free cyanide in drinking water by ion chromatography with pulsed amperometric detection. *J. Chromatogr.*, 2007, A 1155, -31-39.
- Chueachot, R. Chantal, S. Spectrophotometric determination of trace cyanide in fruit wines by the catalytic reaction of ninhydrin following micro-distillation. *Oriental Journal of Chemistry*, 2014, 30, 1, -119-131.
- Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., Tamadon, F., Rezaei, M., Indirect determination of free cyanide in water and industrial wastewater by flow-injection atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta*, 2007, 158, -159-163.
- Dainton, F. S., Airey, P. L. Primary Processes of Photo-oxidation of Aqueous Fe(II) Species. *Nature*, 1965, 207, -1190-1191.
- Drochioiu, G. 2002. Fast and highly selective determination of cyanide with 2,2-dihydroxy-1,3-indanedione. *Talanta*, 56, 1163.
- EPA, 1983. *Methods for chemical analysis of water and wastes, Environmental Monitoring and Support Laboratory*, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.
- EU, 1998. Council Directive 1998/83/EC on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Communities*, L 330, -32-54.
- EU, 2003. Council Commission Directive 2003/40/EC establishing the list, concentration limits and labelling requirements for the constituents of natural mineral waters and the conditions for using ozone-enriched air for the treatment of natural mineral waters and spring waters. *Official Journal of the European Union*, L126, -34-39.
- Fernando, K., Tran, T., Laing, S., Kim, M. J. The use of ion exchange resins for the treatment of cyanidation tailings. Part 1. Process development of selective base metal elution. *Mineral Engineering*, 2002, 15, -1163-1171.
- Garg, B. S., Bhojak, N., Dwivedi, P., Bist, J.S. & Aggarwal, M. B., Indirect micellar spectrophotometric determination of cyanide ions through ligand exchange reaction in solution. *Indian. J. Chem. (Sect. A): Inorg. Bioinorg. Phys. Theor. Anal. Chem.*, 1999, 38, 395-397.
- Gavrilov, A. V., Druzhinin, A. A., Zakharov, K. I., Ishutin, V. A., Nemkov, A. A., Pushkin, I. A., Chemiluminescence determination of cyanide ions. *J. Anal. Chem.*, 2005, 60, 1029-1034 (Translated from *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 2005, 60, 11, -1157-1163).
- Hassan, S., Hamza, M., Kelany, A. A novel spectrophotometric method for batch and flow injection determination of cyanide in electroplating wastewater. *Talanta*, 2007, 71, -1088-1095.
- Hoshino, M. Nagashima, K., Kamaya M., Nakano, N. Spectrophotometric determination of cyanide ion in waste water using copper(II) and N,N-diethyl-p-phenylenediamine. *Bunseki Kagaku*, 2003, 52, 6, -481-484.
- Ingles, J., Scott J. *State-of-the-art processes for the treatment of gold mill effluents*. 1987, Industrial Programs Branch, Environment Canada, Ottawa, Canada.
- Kang, H. I., Shin H. S. Ultra-sensitive determination of cyanide in surface water by gas chromatography-tandem mass spectrometry after derivatization with 2-(dimethylamino)ethanethiol. *Anal. Chim. Acta*, 2014, 852, -68-173.
- Kurama, H., Çatalarik T. Removal of zinc cyanide from a leach solution by an anionic ion-exchange resin. *Desalination*, 2000, 129, -1-6.
- Ma, J., Dasgupta, P. K. Recent developments in cyanide detection: A review. *Anal. Chim. Acta*, 2010, 673, -117-125.
- Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M., Hosseini, S. Flow injection analysis-flame atomic absorption spectrometry system for indirect determination of cyanide using cadmium carbonate as a new solid-phase reactor. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 528, -269-273.
- Pohlandt, C. Jones, A., Lee A. F. A critical evaluation of methods applicable to the determination of cyanides. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, January, 1983, -11-19.
- Ramseyer, G. O., Janauer, G. E. Selective separation by reactive ion exchange. Part II. Preconcentration and determination of complex iron cyanides in waters. *Anal. Chim. Acta*, 1975, 77, -133-143.
- Rosentreter, J., Timofeyenko, Y., Moreno, M. Safe routine cyanide detection methodology for aqueous solutions of varied pH. *Microchemical Journal*, 2015, 119, -17-21.
- Scott, J. S., Ingles, J. C. 1981. *Removal of cyanide from gold mill effluents*. Presented at the 13th Annual Meeting of Canadian Mineral Processors, Ottawa, ON.
- Shamsipur, M., Rajabi, H.R. Pure zinc sulfide quantum dot as highly selective luminescent probe for determination of hazardous cyanide ion. *Materials Science and Engineering*, 2014, C 36, -139-145.
- Shang L., Zhang L., Dong, Sh. Turn-on fluorescent cyanide sensor based on copper ion-modified CdTe quantum dots. *Analyst*, 2009, 134, -107-113.
- Shang, L., Dong, S., Design of fluorescent assays for cyanide and hydrogen peroxide based on the inner filter effect of metal nanoparticles. *Analytical chemistry*, 2009, 81, 4, -1465-1470.
- Taheri, A., Noroozifar, M. & Khorasani-Motlagh M., Investigation of a new electrochemical cyanide sensor based on Ag nanoparticles embedded in a three-dimensional sol-gel. *J. Electroanal. Chem.*, 2009, 628, 48-54.
- Tatsuma, T., Komori, K., Yeoh, H. H., Oyama, N. Disposable test plates with tyrosinase and b-glucosidases for cyanide and cyanogenic glycosides. *Anal. Chim. Acta*, 2000, 408, -233-240.
- Themelis, D. G., Karastogianni, S. C., Tzanavaras P. D. Selective determination of cyanides by gas diffusion-stopped flow-sequential injection analysis and an on-line standard addition approach. *Anal. Chim. Acta*, 2009, 632, -93-100.
- UNEP, *Concise International Chemical Assessment Document 61, Hydrogen cyanide and cyanides: human health aspects*, United Nations Environment Programme, the International Labour Organization, and the World Health Organization, 2004, Geneva.
- UNEP, Secretariat for the Rotterdam Convention on the Prior Informed Consent Procedure for Certain Hazardous Chemicals and Pesticides in International Trade (1 February 2009). *Decision Guidance Document for Tributyltin Compounds*. United Nations Environment Programme
- WHO, World Health Organization, 2008. *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 3rd ed., 2009, Geneva, pp.188.
- Wronski M., Preconcentration of cyanide from water by extraction with tributyltin hydroxide, *Talanta*, 1981, 28, -255-256.

The article has been recommended for publication by department "Chemistry".

ВЛИЯНИЕ НА РЕЦИКЛИРАНЕТО НА ПЛУТОНИЯ ВЪРХУ МАТЕРИАЛНИЯ БАЛАНС НА ЯДРЕНИЯ ГОРИВЕН ЦИКЪЛ

Ивайло Найденов

Технически университет – София, кат. „Топлоенергетика и ядрена енергетика“, 1000 София, ivaylo.naydenov@gmail.com

РЕЗЮМЕ. Понастоящем най-разпространеният тип ядрено гориво за енергийни реактори е уранов диоксид с обогатяване по изотопа уран-235 до 5%. След производството на определено количество топлинна енергия в резултат на ядрената реакция на делене, концентрацията на уран-235 намалява като достига стойности, при които поддържането на верижната ядрена реакция на делене става невъзможно. В този момент отработеното вече гориво се извежда от ядрения реактор и се заменя със свежо. Поради факта, че за да се изразходват всички ядра на делящите се изотопи, реакторът трябва да работи безкрайно дълго, в отработеното гориво се съдържат неоползотворени делящи се изотопи – около 1% уран-235 и 1% плутоний. Имайки предвид, че годишно от един енергиен реактор с вода под налягане се извеждат между 20 и 30 тона отработено гориво, както и това, че в света работят над 430 такива реактора, остатъчните уран и плутоний могат да се разглеждат като допълнителен енергиен ресурс. Един от начините за оползотворяване (рециклиране) на тези изотопи е преработката на отработеното гориво, извличането на делящия се материал и производството на смесено уран-плутониево оксидно гориво (МОХ), което може да се използва в съвременните енергийни реактори. В настоящия доклад е разгледано влиянието на използването на смесено оксидно гориво върху необходимите количества уранов концентрат, обогатен уран, разделителна работа, необходимата мощност на заводите за изотопно разделяне, както и върху количествата обеднен уран, които се получават при обогатяването и в общия случай се складират. Анализирани са реализираните спестявания на уранов концентрат и разделителна работа, както и влиянието на рециклирането върху степента на оползотворяване на първичния енергиен ресурс.

Ключови думи: ядрен горивен цикъл, плутоний, смесено уран-плутониево гориво, МОХ, материален баланс

IMPACT OF PLUTONIUM RECYCLING ON NUCLEAR FUEL CYCLE'S MATERIAL BALANCE

Ivaylo Naydenov

Technical University of Sofia, Department of Thermal and Nuclear Power Engineering, 1000 Sofia, ivaylo.naydenov@gmail.com

ABSTRACT. Currently, the most widely used nuclear fuel type for power reactors is enriched uranium dioxide. The uranium-235 enrichment level is up to 5%. A certain amount of thermal energy is produced as a result of the nuclear fission reaction which leads to decreasing of the uranium-235 concentration to such levels that sustaining nuclear fission chain reaction becomes impossible. At this moment the spent fuel is discharged from the reactor and is replaced by fresh nuclear fuel. In order to use up all fissile isotopes in the fuel, the reactor must operate infinitely; therefore, some unused fissile material is left in the spent fuel – some 1% uranium-235 and about as much plutonium. Considering that the spent fuel discharged from a single light water reactor amounts at 20 to 30 tonnes, and there are more than 430 such reactors operating worldwide, those residual uranium-235 and plutonium could be considered as an additional energy resource. One way to recycle these isotopes is by spent fuel reprocessing, fissile material extraction and mixed uranium-plutonium oxide (MOX) fuel manufacturing. This fuel type could be used in the contemporary nuclear power reactors. This article considers the impact MOX fuel usage has on the needed amounts of uranium concentrate, enriched uranium, separative work, uranium enrichment plants' capacity, and the quantities of depleted uranium produced during uranium enrichment that are usually warehoused. The savings of uranium concentrate and separative work are analysed, as well as the effect the recycling has on the primary energy resource utilization.

Keywords: nuclear fuel cycle, plutonium, mixed uranium-plutonium fuel, MOX, material balance

Ядрен горивен цикъл и материален баланс

Последователността от производствени и технологични процеси, свързани с производството на ядрено гориво, получаването на енергия в ядрените реактори, както и с управлението и съхранението на отработеното ядрено гориво (ОЯГ) и радиоактивните отпадъци (РАО), е известна под наименованието ядрен горивен цикъл (Велев и Филипов, 2008). В зависимост от начина на управление на отработеното гориво, горивните цикли биват отворени и затворени. Затворени са тези разовидности, при които отработеното гориво се преработва и част или всички от извлечените делящи се материали се рециклират (OECD NEA, 2006). Най-често рециклираният материал е плутоният, като той се оползотворява под формата на смесено уран-плутониево оксидно гориво (МОХ), което

може да се използва както в реактори на топлинна, така и в реактори на бързи неутрони (Филипов и Найденов, 2015).

За да бъде постигната определена дълбочина на изгаряне B (произведена топлинна енергия от тон тежък метал) е необходим уран с работно обогатяване в количество G_x :

$$G_x = \frac{Q}{B} = \frac{N T_k \cdot \varphi}{B \cdot \eta} = \frac{W}{B \cdot \eta} \quad (1)$$

В (1) с Q е обозначена брутната топлинна енергия, произведена от съответната маса уран с работно обогатяване за дадения календарен период в MWh , B е постигнатата дълбочина на изгаряне в MWd/tM , N –

брутна електрическа мощност на енергийния блок, MW , T_k – календарно време, η – брутен термодинамичен к.п.д. на енергийния блок, ϕ – коефициент на използване на инсталираната мощност на енергийния блок и W – бруто електропроизводство за календарния период, MWh .

Масата на природния уран, необходим за производство на уран с работно обогатяване G_x , е:

$$G_0 = \frac{x-y}{c_0-y} G_x \quad (2)$$

В уравнение (2) с x е обозначено работното обогатяване, c_0 е природната концентрация на уран-235 в изотопната смес на урана (0.711%), а y е концентрацията на уран-235 в обеднения материален поток. Масата на урановия концентрат $G_{U_{308}}$, необходим за производството на природен уран с маса G_0 е:

$$G_{U_{308}} = \frac{M_U}{M_{U_{308}}} G_0 \quad (3)$$

където M_U е моларната маса на металния природен уран, а $M_{U_{308}}$ е моларната маса на урановия концентрат. Реакторите на топлинни неутрони с топлоносител и забавител лека вода, както и реакторите на бързи неутрони изискват концентрацията на уран-235 в горивото да бъде по-висока от природната. Такъв уран се нарича обогатен. При процеса на изотопно обогатяване на урана, наред с обогатената фракция, се произвежда и обеднен уранов поток, в който концентрацията на уран-235 е по-ниска от природната. Масовият поток на обеднения уран G_y може да се изчисли съгласно уравнение (4):

$$G_y = G_0 - G_x \quad (4)$$

Материалните потоци, изчислени съгласно равенства (1) – (4), не включват в себе си неизбежните загуби на уран, съпътстващи технологичните процеси в предния край на горивния цикъл.

За да се получи повишаване на концентрацията на ^{235}U е необходимо да бъде извършена определена работа, която се нарича разделителна работа. Тази работа може да бъде определена като се оцени величината, която характеризира изотопното разделяне при произволно зададен изотопен състав на трите материални потока – на захранващия продукт (G_c), на обогатения уран (G_x) и на обеднения уран (G_y). За оценяването на тази величина се използва функцията $V(n)$, която се нарича разделителен потенциал. Разделителната работа представлява изменението на тази функция. Разделителният потенциал за произволна концентрация на уран-235 n може да се определи с достатъчна точност съгласно зависимост (5), а разделителната работа, необходима за обогатяване на природен уран до произволна концентрация x се определя съгласно (6) (Велев и Филипов 2008, Синёв, 1987).

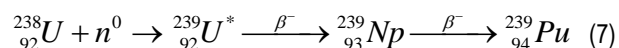
$$V(n) = (2n-1) \ln \frac{n}{1-n} \quad (5)$$

$$\Delta U = G_x V(x) + G_y V(y) - G_0 V(c_0) \quad (6)$$

Изменение на състава на ядреното гориво

В резултат на протичащата ядрена реакция на делене на ядрата на уран-235, концентрацията му в ядреното гориво намалява за сметка на получената енергия и образуваните нови по-леки нуклиди, наречени продукти на делене. Концентрацията на уран-235 намалява и в следствие на поглъщане на неутрон без да настъпи делене, което води до образуването и натрупването на уран-236.

Освен изгарянето на уран-235, в ядреното гориво протичат и други процеси, най-същественият от които е неговото възпроизводство. При този процес, в резултат на поглъщане на неутрон от определе неделящ се изотоп (напр. уран-238), се получава нов делящ се материал. По този начин в урановите горива се получава делящият се изотоп плутоний-239, като механизмът на получаването му е илюстриран с ядрената реакция (7) (Синёв, 1987).



В резултат на тези процеси, приблизителният състав на отработено ураново гориво от леководен реактор с начално обогатяване от 5% след достигане на дълбочина на изгаряне от 60 000 MWd/tM е: уран-235 – 0.70%, уран-236 – 0.66%, продукти на делене – 5.50%, плутоний (от който около 2/3 са делящи се изотопи) – 1.05%, минорни актиниди – 0.12% и уран-238 – 91.96% (Kessler, 2011). Както се вижда, в отработеното гориво има значителни количества делящ се материал, което се дължи на факта, че за да бъдат изразходени, ядреният реактор трябва да работи безкрайно дълго време. Голяма част от тези нуклиди може да бъде извлечена чрез радиохимична преработка и върната под различна форма в ядрения горивен цикъл. На това свойство на ядрените горива се основава концепцията за затворения ядрен горивен цикъл (Велев и Филипов, 2008).

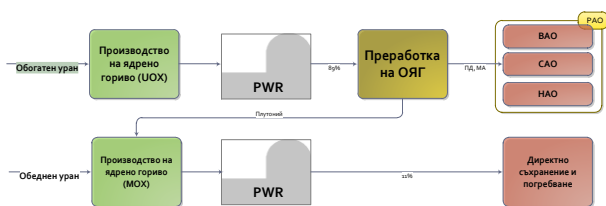
Смесено уран-плутониево оксидно гориво (MOX)

Първоначално, смесените уран-плутониеви оксидни горива (MOX горива) са разработвани като метод за утилизирани на непрекъснато нарастващите количества плутоний, получени от военни и цивилни източници. Структурата на смесените оксидни горива може да представлява двуфазна смес от UO_2 и PuO_2 и/или еднофазен твърд разтвор – $(\text{U,Pu})\text{O}_2$. Тегловният дял на PuO_2 може да се изменя в широки граници – от 1.5% до 30%, в зависимост от типа на реактора, за който е предназначено горивото (Burakov et al., 2011). Уран-плутониевото гориво позволява бързо връщане на плутония от отработеното гориво в горивния цикъл, използвайки го в

леководни реактори или реактори на бързи неутрони (Crossland, 2012).

Едно от най-големите предимства на оксидните горива е свързано с възможността за по-лесното увеличаване на концентрацията на делящия се материал, в сравнение с обогатяването на урановите горива, тъй като делящите се изотопи представляват около 2/3 от плутониевата смес. По-голямото количество на делящите се изотопи от своя страна позволява достигането на по-голяма дълбочина на изгаряне и съответно по-пълно изгаряне на ядреното гориво. Прилагането на затворени ядрени горивни цикли и рециклирането на плутониевите изотопи под формата на смесени оксидни горива има решаващо значение в още няколко основни насоки – разширяване на ресурсната база на ядрената енергетика и намаляване на зависимостта от природния ресурс, подобряване на устойчивостта на неразпространение на ядрени материали и значително намаляване на обемите на складираните плутоний и обеднен уран (Филипов и Найденов, 2015).

Опростена схема на горивен цикъл с рециклиране на плутония в леководни реактори под формата на MOX е показана на фиг. 1.



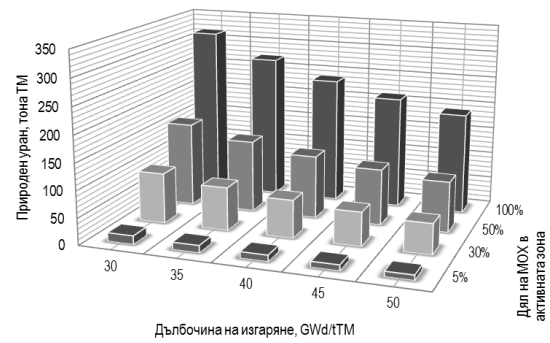
Фиг. 1. Схема на горивен цикъл с рециклиране на плутония под формата на MOX гориво в леководен реактор (LWR) (OECD, 2006)

Реализирани спестявания при използването на MOX

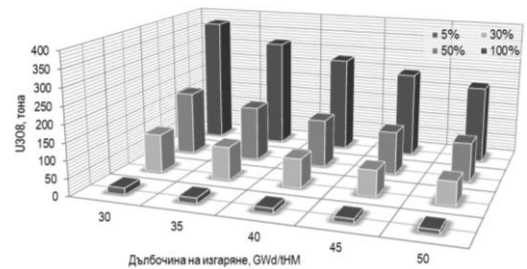
За анализ на материалните спестявания, реализирани от използването на смесено уран-плутониево гориво е разгледан референтен реактор с вода под налягане (PWR) с брутна електрическа мощност 1000 MW, коефициент на използване на инсталираната мощност 0.85 и брутен термодинамичен к.п.д. на енергийния блок от 32.6%. Разгледани са материалните потоци при използване на ураново и уран-плутониево гориво и са пресметнати материалните спестявания при различни дълбочини на изгаряне и различен дял на MOX горивото в активната зона. Урановото гориво е с обогатяване по уран-235 от 4.4%, дялът на плутония в MOX горивото е 7.23%, а останалата част е обеднен уран с концентрация на уран-235 от 0.3%. Пресмятанията са извършени със софтуер за анализ на материалния баланс на горивните цикли VISTA, разработен от МААЕ (IAEA, 2007)

Резултатите, показващи реализираните спестявания от използване на MOX гориво в сравнение с използване на ураново гориво в зависимост от достигнатата дълбочина на изгаряне и количеството уран-плутониево гориво, заредено в активната зона, са показани на фиг. 2 – фиг. 4. На фиг. 5 са показани количествата произведен обеднен уран в резултат на намалената необходимост от обогатен

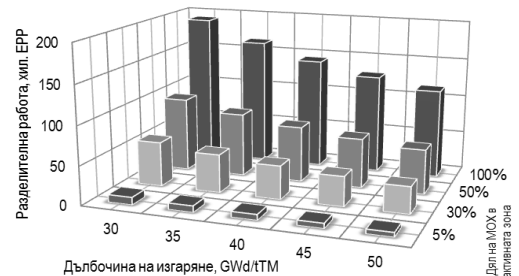
уран. В тези количества не е включен обедненият уран, използван при производството на уран-плутониевото гориво.



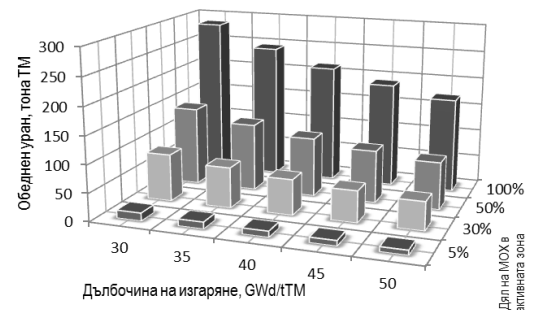
Фиг. 2. Реализирани годишни спестявания на природен уран



Фиг. 3. Реализирани годишни спестявания на уранов концентрат



Фиг. 4. Реализирани годишни спестявания на разделителна работа



Фиг. 5. Маса на произведен годишно обеднен уран в резултат на намаляването на нуждата от обогатен уран

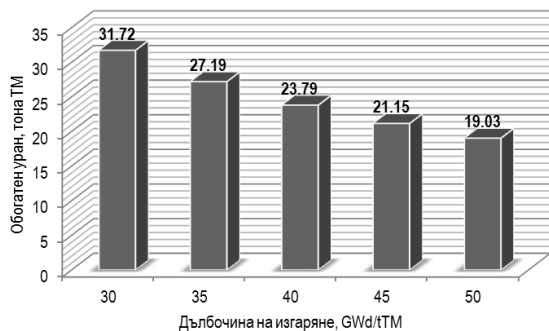
От резултатите, показани на фигури 2 – 4 се вижда ясна тенденция на увеличаване на спестяванията на уранов концентрат, природен уран и разделителна работа. Използването на смесено оксидно гориво както при реактори, при които е възможно зареждане на активната зона с MOX до 1/3, така и при по-съвременни реактори, които позволяват работа със 100% зареждане с уран-плутониево гориво, позволява реализирането на

значителни икономии на първичен ресурс под формата на концентрат и природен уран, както и намалява нуждите от разделителна работа, съответно намалява нуждата от инсталирана мощност на заводите за изотопно разделяне.

Допълнителен положителен ефект от използването на уран-плутониеви горива е възможността да се утилизират по-пълно дялящите се материали, налични в отработеното ядрено гориво, както и да се оползотвори обедненият уран, явяващ се отпаден продукт от процеса на изотопно обогатяване, който понастоящем преимуществено се складира и намира ограничено приложение.

Влияние на дълбочината на изгаряне върху необходимостта от първичен ресурс

От фиг. 2 – 4 става видно, че с увеличаването на дяла на MOX горивото в активната зона за увеличават и материалните спестявания в предния край на ядрения горивен цикъл. Друга отчетлива тенденция е намаляването на абсолютните спестявания с увеличаването на дълбочината на изгаряне. Имайки предвид, че при 100% зареждане на активната зона с уран-плутониево гориво, което се произвежда от обеднен уран и плутоний, изведен от отработеното ядрено гориво, спестяванията на първичен ресурс са 100%, то е необходимо да се изследва влиянието на дълбочината на изгаряне върху необходимостта от първоначален ресурс.



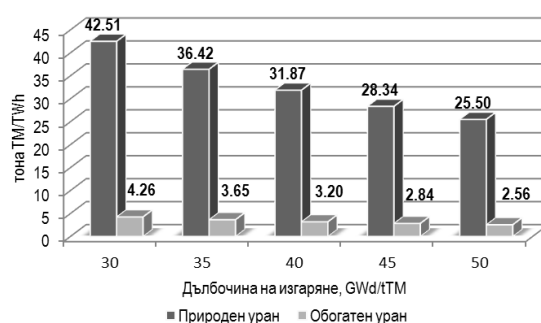
Фиг. 6. Годишна необходимост от уран с работно обогатяване (G_x) в зависимост от дълбочината на изгаряне

Съгласно уравнение (1) може да се определи годишната необходимост от тежък метал за производство на определено количество електроенергия при зададена дълбочина на изгаряне. Зависимостта е валидна както за ураново, така и за уран-плутониево гориво. На фиг. 6 са показани количествата уран с работно обогатяване за достигане на съответните дълбочини на изгаряне от 30 до 50 GWd/tTM за реактор с вода под налягане с електрическа мощност 1000 MW, коефициент на използване на инсталираната мощност 0.85 и брутен термодинамичен к.п.д. на енергийния блок от 32.6%. Очевидна е намаляващата тенденция, която показва очаквания факт, че с увеличаване на енергопроизводството от единица маса метал, необходимите количества намаляват. Повишаването на ефективността на използването на първичен ресурс обяснява и намаляването на ресурсните спестявания в

номинални стойности с увеличаването на дълбочината на изгаряне.

За да бъдат оценени по-пълно спестяванията на природен и обогатен уран, произтичащи от увеличаването на дълбочината на изгаряне, е удобно да се използва специфичният разход за произведен тераватчас електроенергия. На фиг. 7 е илюстрирано намаляването на специфичния разход на природен и обогатен уран с увеличаването на дълбочината на изгаряне. Това спомага и за намаляването на нужните количества уранов концентрат и уранова руда, както и необходимата разделителна работа.

Намаляването на необходимостта от природен уран (при ураново гориво) и от обогатен уран или уран-плутониево гориво е правопрпорционално на увеличението на дълбочината на изгаряне, при еднакво електропроизводство (фиг. 7).



Фиг. 7. Необходимо годишно количество природен и обогатен уран за производството на 1 TWh електроенергия

Реализирани спестявания при анализ на реален горивен цикъл

Извършените дотук пресмятания ясно показват ползата от рециклирането на дялящите се нуклиди от отработеното ядрено гориво. Те, обаче, са извършени за референтен реактор и са проведени със средство, което оценява материалните спестявания без да определя действителните количества плутоний, които могат да бъдат произведени и рециклирани за година от реален енергиен реактор.

За целта е необходимо да бъде изследвано изгарянето на ураново гориво, да бъде определен изотопният състав на плутония след отлежаването му и да бъде пресметнато допълнителното енергопроизводство от върнатите в цикъла обеднен уран и плутоний.

За провеждане на анализа е използван софтуерният продукт SCALE6.1, разработен от лабораториите „Оук Ридж“, САЩ, чието предназначение е да пресмята изменението на изотопния състав на ядреното гориво при изгаряне и отлежаване (ORNL, 2011). Разгледан е действителен затворен горивен цикъл на енергиен реактор с вода под налягане, който може да използва както ураново, така и уран-плутониево гориво.

За целта е подбрано ядрено гориво на „Уестингхауз“ W17x17, с начално обогатяване 4.8% и проектна дълбочина на изгаряне 62 000 MWd/tTM (Westinghouse, 2008), което е типичен представител на най-съвременните ядрени горива. Параметрите на реактора са електрическа мощност 1000 MW, коефициент на използване на инсталираната мощност 0.85 и брутен термодинамичен к.п.д. на енергийния блок от 32.6%. В този случай, при използване на ураново гориво, нужното годишно зареждане с обогатен уран е 15.35 tTM, а необходимият природен уран за производството е 168.06 tTM. Полученият в резултат на обогатяването обеднен уран е 152.71 tTM.

Таблица 1.

Изотопен състав на плутония, извлечен от урановото ОЯГ след 10-годишно отлежаване и използван за изготвянето на MOX

Изотоп	Дял	Концентрация в ОЯГ
	w%	g/tTM
Pu-238	3.07	392.7
Pu-239	52.54	6 717.0
Pu-240	25.24	3 226.0
Pu-241	9.81	1 254.0
Pu-242	9.34	1 194.0

В резултат на работата на реактора, в отработеното гориво има известно количество плутоний, което може да бъде рециклирано съгласно схемата, показана на фиг. 1. Поради високата си активност, отработеното гориво отлежава няколко години преди да бъде преработено и плутоният да бъде извлечен. Изотопният състав на получения плутоний и концентрациите на различните изотопи след 10 години отлежаване са пресметнати със софтуерния пакет SCALE6.1 и са представени в таблица 1.

Във втория етап на горивния цикъл – използването на MOX, е използван плутоний със състава, показан в таблица 1, като масовият му дял в свежото уран-плутониево гориво е 7.23%, а останалата част е обеднен уран с концентрация на уран-235 0.3%. Постигната е дълбочина на изгаряне, идентична с тази на горивото W17x17 – 62 000 MWd/tTM, при същите експлоатационни характеристики на реактора. В резултат, необходимото начално количество тежък метал отново е 15.35 tTM, но в случая не е необходим нито природен уран, нито се произвежда обеднен уран. В случая са консумирани 1.11 tTM плутоний и 14.24 tTM обеднен уран.

От тези 1.11 tTM плутоний, 0.69 tTM са дялящи се изотопи. За сравнение, за постигане на същата дълбочина на изгаряне с гориво с обогатяване по уран-235 4.8%, годишно са необходими 0.74 tTM дялящи се изотопи.

В резултат на по-високата ефективност на уран-плутониевото гориво и на повторното използване на материали, получени от първоначалния природен уран – обеднен уран и възпроизведен плутоний се повишава и използваемостта на природния ресурс. При отворен горивен цикъл с гориво W17x17 за производството на 1

TWh електроенергия са необходими 22.57 tTM природен уран като при неговото производство се получават 20.51 tTM обеднен уран.

За производството на 15.35 tTM MOX с концентрация на плутоний 7.23% са нужни 1.11 tTM плутоний и 14.24 tTM обеднен уран, от които се генерират 7.446 TWh електроенергия. От тези данни се установява, че за производството на 1 TWh са необходими 148.94 kgTM плутоний и 1.911 tTM обеднен уран.

От 1 tTM първоначално заредено ураново гориво се получават 12.784 kgTM плутоний. При обогатяване по уран-235 на свежото гориво от 4.8%, за получаването на 1 tTM обогатен уран са необходими 10.95 tTM природен уран, при което се генерират 9.95 tTM обеднен уран. Това означава, че от 1 tTM природен уран се получават 1.167 kgTM плутоний и 0.909 tTM обеднен уран, при така разглежданата схема на изгаряне. При отворен горивен цикъл за производството на 1 TWh електроенергия са нужни 22.57 tTM природен уран, от които могат да се генерират 26,34 kgTM плутоний, които да допроизведат още 0.18 TWh електроенергия при рециклиране, което е повишаване на използваемостта на първоначалния ресурс с 18%.

Заклучение

Връщането на плутония в горивния цикъл води до значителни икономии на първоначален ресурс (природен уран) – между 5 и 100% от нужния за производството на обогатен уран за едно зареждане, в зависимост от дяла на MOX горивото в активната зона. В допълнение, чрез използването на съвременни ядрени горива и еднократно рециклиране на плутония, получен от отработено ураново гориво, може да се постигне повишаване на използваемостта на първичния ресурс с до 1/5. Възможността за увеличаване на дълбочината на изгаряне също води право пропорционално до допълнителни спестявания.

Допълнителни ефекти от затварянето на цикъла са оползотворяването на големи количества обеднен уран и намаляване на необходимостта от изотопно обогатяване.

Литература

- Burakov, B. E., M. Ojovan, W. E. Lee. *Crystalline Materials for Actinide Immobilisation*. Imperial College Press, London, 2011. – 57-58 p.
- IAEA. *Nuclear Fuel Cycle Simulation System (VISTA)*. IAEA-TECDOC-1535, Vienna, 2007
- Kessler, G. *Proliferation-Proof Uranium/Plutonium Fuel Cycles. Safeguards and Non-Proliferation*. KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, 2011 – 104 p.
- Nuclear Fuel Cycle Science and Engineering*. (Ed. Crossland, I.). Woodhead Publishing Limited, Oxford – Cambridge – Philadelphia – New Delhi, 2012. - 459 p.
- OECD NEA. *Advanced Nuclear Fuel Cycles and Radioactive Waste Management*. NEA No. 5990, OECD, Paris, 2006. – 24 p.

ORNL. *Scale: A Comprehensive Modeling and Simulation Suite for Nuclear Safety Analysis and Design*. ORNL/TM-2005/39, Version 6.1, 2011

Westinghouse Electric Company. *17x17 Next Generation Fuel (17x17 NGF) Reference Core Report*. WCAP-16498-NP, Monroeville, PA, 2008. – 4 p.

Велев, В., К. Филипов. *Ядрени горива*. С., ИФО Дизайн, 2008. – 55, 56, 78, 86 с.

Синёв, Н. М. *Экономика ядерной энергетики: Основы технологии и экономики производства ядерного*

топлива. Экономика АЭС. М., Энергоатомиздат, 1987. – 82, 83, 106, 108, 129 с.

Филипов, К., И. Найденов. Влияние на типа на ядрения горивен цикъл върху актинидния състав на отработените горива. – В: *Сборник „Енергиен форум 2015“*, част 1, 2015. – 62-68

Статията е препоръчана за публикуване от Редакционен съвет.

ПРЕЧИСТВАНЕ НА СОНДАЖНИ ВОДИ, ЗАМЪРСЕНИ ПРИ ДОБИВ НА НЕФТ

Иван Каназирски, Петя Генчева

Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, София 1700, Студентки град, p.gench@gmail.com

РЕЗЮМЕ. Сондажите на нефт са съпроводени и с извличането на повишено количество вода, която увлича със себе си и нефт. Проучени са методи за пречистване на сондажни води, замърсени при добива на нефт. Изследвано е влиянието на два реагента, които предизвикват коагулация, последвана от седиментация и последващо пречистване. Предложени са мерки за пречистване на сондажни води. Направени са анализи на водата непосредствено преди и след процесите на пречистване.

Ключови думи: пречистване, сондажни води, $Al_2(SO_4)_3$, зеолит.

TREATMENT OF OILY WASTEWATER

Ivan Kanazirski, Petia Gentcheva

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", Sofia 1700, Student Town, Bulgaria, p.gench@gmail.com

ABSTRACT. Oil drilling is accompanied by extraction of huge amount of water that contains dissolved and dispersed organic compounds. In this paper treatment of oily wastewater by coagulation is reported. The effect of two reagents on the coagulation and sedimentation processes is studied. The wastewater was analyzed before and after treatment.

Keywords: treatment, oil wastewater, $Al_2(SO_4)_3$, zeolite.

Въведение

Голяма част от промишлените операции при сондиране и добив на нефт са свързани с отделянето и на огромни количества вода, която е увлякла със себе си и органична маса от добиваният продукт. Тези отпадни води в редица случаи могат да съдържат токсични компоненти, като част от тях преминават в съответни разтворими форми и по този начин могат не само да проявяват своята токсичност, но и да мигрират на големи разстояния, замърсявайки водни и сухоземни екосистеми и оказвайки токсичен ефект върху техните обитатели (Lillo и сътрудници, 2002).

Методи за пречистване на сондажни води

Известни са следните методи за пречистване на вода:

- Физико-механично пречистване;
- Физико-химично пречистване;
- Химично пречистване;
- Допречистване (третично);
- Третиране на утайките.

Изборът на метод за пречистване зависи от характера на замърсяването и степента на вредност на примесите.

Физико-механичното пречистване

Прилага се за отделяне на грубите вещества - чрез прецеждане, утаяване и филтруване. Този метод много рядко се прилага като единствен, поради факта, че

отстранява само едрите неразтворени вещества и тежки примеси. В повечето случаи са изградени от стоманобетон и се поставят пред първичните утайтели.

Физико - химично пречистване

Използва се за фино суспендираните във водата частици, както и на някои разтворени вещества от сондажните води. Подходящи процеси за пречистване на сондажни води са:

- Коагулация, флокулация;
- Флотация;
- Сорбция;
- Йонен обмен;
- Хиперфилтрация, обратна осмоза;

Коагулация, флокулация

Механичното почистване е крайно недостатъчно, затова се прилага коагулация и флокулация, за повишаване ефектът на пречистване на водите от диспергирани и колоидни замърсяващи вещества. За целта се използват минерални коагуланти и флокуланти. Коагулантът спомага уедряването на фините частици, което ги прави лесни за задържане във филтъра. Също така елиминира голяма част от органичните замърсители. Флокулацията е ефективен метод за подобряване качеството на водата. Флокулантът е препарат, който се добавя във водата, при което флокулите се задържат на повърхността на замърсяващите частиците, като увеличават размера им и позволяват на филтъра да ги улови.

Флотация

Флотаторът е съоръжение за отстраняване на фино диспергираните частици от водата, които са хидрофобни. Принципът се основава на продухване с инертен газ през водата, за да се получат газови мехурчета, които се залепват към частиците и изплуват на повърхността, където се отстраняват механично.

Сорбция

Сорбцията е процес на трансфер на разтворени вещества (сорбати) и фиксирането им в т.нар. сорбент. Сорбцията е обратим процес. Наред със сорбирането на веществото от разтвора се извършва и процес на неговото отделяне от сорбена – десорбция. Процесите на сорбция и десорбция протичат едновременно. Сорбционните процеси са подходящи за отстраняване на биорезистентни органични разтвори, както и за вещества от някои производствени отпадъчни води – ароматни съединения, багрила, хидрофобни алифатични съединения.

Йонен обмен

Йонообменният процес се прилага за премахване на неорганичните замърсители, когато те не могат да бъдат отстранени в достатъчна степен, при филтрирането или утаяването. При йонния обмен се получава обмен на йоните с еднакви заряди между водата и специални смоли. Водата се пречиства, чрез пропускането и през катионна смола и йоните на калция и мангана във водата се заменят от йони на натрия. Когато йонообменната смола се изчерпи (например обеднее на натрий), тя се регенерира с натриев хлорид. Водата се пропуска през слой слабо-кисела смола и йоните на калция и мангана се заменят с йони на водорода. Йоните на водорода реагират с йоните на карбонатите и бикарбонатите за получаване на водороден диоксид. Твърдостта на водата по този начин се намалява без увеличаване на натрия. Анионният обмен може да се използва за отделяне на нитрати, които се заменят с хлориди. Катионният обмен може да отдели някои тежки метали. Потенциално използването на анионни смоли, освен нитрати, може да отстрани арсен и селен.

Хиперфилтрация, обратна осмоза

Хиперфилтрацията е процес на прецеждане под високо налягане през финопорести мембрани, които пропускат водните молекули и задържат по-едрите молекули на разтворените вещества. Пропускливите мембрани задържат всички разтворени соли, органични вещества, вируси и бактерии. Ако два разтвора се разделят от полупропусклива мембрана (например мембрана, позволяваща преминаването само на разтворителя, но не и на разтворените в него вещества), разтворителят по естествен път ще премине от нискоконцентрирания разтвор във висококонцентрирания. Това явление е известно като осмоза. Възможно е обаче принудително разтворителят да се придвижи в обратна посока - от високата към по-ниската концентрация, като се увеличава налягането във висококонцентрирания разтвор. Необходимата разлика в налягането е известна като осмотично налягане, а процесът - като обратна осмоза. Обратна осмоза протича при работно налягане от 10-50 бара, в зависимост от приложението. Обратната осмоза отклонява моновалентни йони и органичните молекули с молекулно

тегло повече от 50 (размер на порите на мембраната по-малки от 0.002мм). Най-разпространеното приложение на обратната осмоза – обезсоляване на солената и морската вода.

Химично пречистване

Прилага за корекцията на рН и за отстраняване на някои разтворени вещества от промишлени отпадъчни води. Основни процеси:

- Химично окисление;
- Електрохимично окисление / редукция;
- Неутрализация.

Химичното пречистване на водата има за цел да постигне неутрално рН. Обикновено процесът се провежда в реактори – смесители, директно в цеха или завода, в който технологичните води се замърсяват. Възможни са два случая. Ако отпадъчните води имат алкален характер, т.е. рН>7. В този случай водите се обработват с киселини до получаването на соли. Ако отпадните води имат кисел характер, водите се обработват с разтвори на основи, като например натриева, калиева, калциева основа и амонячна вода. Резултатът е образуването на разтворими или неразтворими соли. Неразтворимите съединения се отлагат във вид на утайка, като за целта се използват специални утайтели. Химическото пречистване е процес, при който се променя агрегатното състояние на материала, който е разтворен или попаднал във водата. В процеса на химическо пречистване веществата в отпадни води с оптимална киселинност се утаяват чрез добавяне на химически вещества. Прилагането на химическо пречистване има 3 стъпки: флокулация, коагулация и утаяване.

Пречистването на сондажните води е особено актуален въпрос поради развиващия се в последно време черноморски шелф. В настоящото изследване е проследено влиянието на комплекс от коагулиращи и филтриращи химични системи за улавяне на финно дисперсни органични замърсители.

Обект на настоящото изследване е двустадийно пречистване на замърсени сондажни води. Първи етап от изследването е предизвикване на процес на хидролиза и последваща коагулация. Втория етап е физико-механично отделяне на онечистванията с помощта на зеолит.

Изборът на алуминиева сол $Al_2(SO_4)_3$ бе продиктуван, от способността на това вещество да въздейства на замърсяващите агенти, като дестабилизира микрочастиците, и чрез хидролиза и флокулация успява да пречисти вече замърсената вода (Stechemesser и сътрудници 2005), (Bratby 2007), (Griffiths 2003), (Duan 2003).

Пречистване на сондажни води

Изследвана е сондажна вода със състав посочен в таблица 1.

Таблица 1

Състав на сондажната вода

Състав	Концентрация [mg/l]
Ca	85
Mg	40
Na	155
K	57
SO ₄	200
Cl	220
HCO ₃	479
BOD5	11.9 mg/L
COD	47 mg/L
pH	7.6
проводимост	4.5 mS/cm
разтворен кислород	под 0.08 mg/L
нефтепродукти	3.91mg/L
феноли	0.006 mg/L

Поради относителната чистота на сондажната вода се наложи да я замърсим допълнително с 1 g/ нефтепродукти. От вече замърсената вода, бяха подготвени проби от по 100 ml, към които беше добавен наситен разтвор на 0,01 ml Al₂(SO₄)₃, след което беше наблюдаван процес на коагулация.

Фиг.1. Сондажна вода, след протичане на процеса хидролиза, следствие реакцията с Al₂(SO₄)₃

Така получената коагулирана система, беше пропусната през филтационна колона от зеолит. Използваният природен зеолит е от клиноптилолитов тип от находище Бели Пласт, Източни Родопи, България, с фракция 2.5 – 5.0 mm. Елементният му състав е както следва в проценти: SiO₂ - 67.96, Al₂O₃ - 11.23, Fe₂O₃ - 0.83, K₂O - 2.85, Na₂O - 0.74, CaO - 3.01, MgO - 0.06, TiO₂ - 0.90. Катионообменният капацитет и обменните йони в mgeq/100g са съответно: CEC – 112,75, K⁺ - 33.88, Na⁺ - 21.01, Ca²⁺ - 63.48, Mg²⁺ - 2.68.



Фиг.2. Процеса на филтрация през зеолитова колона



Фиг.3. Зеолитни зърна адсорбирали на повърхността си нефтепродукти

Благодарение на сорбиращите способности на зеолита, сондажната вода, преминавайки през зеолитните частици, филтратът напускате колоната без видими замърсявания. Анализът на вече пречистената вода е представен в Таблица 2.

Таблица 2

Състав на сондажни води след двустадийно пречистване

Състав	Концентрация (mg/l)
Ca	15
Mg	10
Na	12
K	4
SO ₄	155
Cl	200
HCO ₃	250
BOD5	10
COD	42
pH	7.5
проводимост	3.2 mS/cm
разтворен кислород	под 0.08mg/l
нефтепродукти	следи
феноли	следи

Заклучение

От така проведеното изследване, може да бъде направено заключението, че избрания двустадийен метод е подходящ за пречистване на замърсени сондажни води. Наситен разтвор на Al₂(SO₄)₃ коагулира органичини замърсявания. Последващата филтрация през зеолитна колона, напълно пречиства сондажната вода, с което зеолита доказва своите добри сорбционни качества. Представеният двустадийен метод е лесно приложим и с ниски инвестиционни разходи.

Литература

- G.D. Lillo, P. Rae, New insight into water control – a review, in: Paper SPE 77963 presented at SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Melbourne, Australia, 8–10 October, 2002.
- H. Stechemesser, B. Dobia (Eds.), Coagulation and Flocculation, second ed., Surfactant Science Series, vol. 126, CRC Press, 2005.
- J. Bratby, Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment, second ed., IWA Publishing, 2007.
- S. Griffiths, J. Water 30 (2003) 44–54.
- J. Duan, J. Gregory, J. Adv. Colloid Int. Sci. 100–102 (2003) 475–502.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. "Химия".

OILFIELD PRODUCED WATER - CHEMICAL COMPOSITION AND ASSESSMENT OF ITS IMPACT ON THE ENVIRONMENT

Marinela Panayotova, Neli Mintcheva, Gospodinka Gicheva, Svetlana Bratkova, Lubomir Djerahov

University of Mining and Geology, Sofia 1700, Bulgaria, marichim@mgu.bg

ABSTRACT. Waste water from crude oil production is often polluted by organic compounds, suspended solids, heavy metals and microorganisms. On one side discharge of oilfield produced water into natural water bodies could lead to environmental pollution and on the other side the contaminants hamper reuse of the water. The article presents the results of analysis of produced water from an oilfield in the Republic of Bulgaria - in terms of chemical composition, physicochemical and microbiological parameters. The data obtained show that produced water meets the legislation requirements and it cannot be considered as a source of environmental pollution. Field observations and analytical results revealed that most probably the microbial activity causes clogging and corrosion of the enterprise pipelines.

Keywords: oilfield produced water, oily wastewater

ОТПАДЪЧНА ВОДА ОТ НЕФТОДОБИВ – ХИМИЧЕН СЪСТАВ И ОЦЕНКА НА ВЪЗДЕЙСТВИЕТО Й ВЪРХУ ОКОЛНАТА СРЕДА

Маринела Панайотова, Нели Минчева, Господинка Гичева, Светлана Браткова, Любомир Джерахов

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

РЕЗЮМЕ. Отпадъчната вода от добив на суров нефт често е замърсена с нефтопродукти, неразтворени вещества, феноли, тежки метали и микроорганизми. Заустването ѝ в естествени водни тела би могло да доведе до екологични проблеми. Замърсяването затруднява обратното използване на водата. В статията са представени резултатите от анализ на проби от реална производствена отпадъчна вода от предприятие за добив на нефт на територията на Р България – по отношение на химичен състав, физикохимични и микробиологични показатели. Получените данни показват, че отпадъчната вода отговаря на изискванията на законодателството и не може да бъде евентуален източник на замърсяване на околната среда. Въз основа на теренни наблюдения и резултатите от анализите, може да се заключи, че микробната активност е основна причина за намаляване на полезно сечение на тръбопроводите на предприятието.

Ключови думи: отпадъчна вода от добив на суров нефт, отпадъчна вода, замърсена с нефтопродукти

Introduction

Despite the development of renewable energy sources and their implementation, nowadays industry and everyday life still needs increasing amounts of crude oil. Oil well production fluid usually consists of oil and water that is generally separated by physical techniques. The water stream is referred to "oilfield produced water" or in broader sense - oily wastewater.

The composition of produced water depends mainly on the oilfield geological conditions, the recovery method and the age of the production wells. Although concentrations of different pollutants can vary by order of magnitude, the contaminants of produced water can be divided into the following groups: dissolved and dispersed oils, dissolved formation minerals, production chemicals, production solids, and dissolved gases (Fakhru'l-Razi et al., 2009). Oil is a natural mixture of hydrocarbons, such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX), naphthalene, phenanthrene, dibenzothiophene (NPD), polyaromatic hydrocarbons (PAHs) and phenols. Water-soluble are the polar constituents, distributed between the low and medium carbon ranges. BTEX

and phenols are the most soluble compounds in produced water. Organic acids (formic and propionic) are typically found in produced water. Aliphatic hydrocarbons, phenols, carboxylic acid and low molecular weight aromatic compounds are most often included as soluble oil compounds in produced water. Usually PAHs and some of the heavier alkyl phenols (C6–C9 alkylated phenols) are less soluble in produced water and present as dispersed oil. Dissolution of formation minerals leads to availability of inorganic anions and cations (including heavy metals - cadmium, chromium, copper, lead, mercury, nickel, silver, and zinc), and radioactive materials in produced water. Salt concentration can vary from a few parts per million (ppm) to about 300,000 ppm. Sulphate concentration in produced water is generally lower than in seawater. Radium-226 and radium-228 are the most abundant naturally occurring radioactive materials in produced water. Most often they co-precipitate with barium sulfate. Production chemicals (such as scale and corrosion inhibitors, biocides, emulsion breakers, antifoam, water treatment chemicals, etc.) are added to treat or prevent operational problems. A wide range of polar and charged molecules are used (such as alkylbenzen sulfonate (LAS), alkyldimethylbenzenylammonium compounds, 2-alkyl-1-

ethylamine-2-imidazolines, 2-alkyl-1-[N-ethylalkylamide]-2-imidazolines, and di-[alkyldimethyl-ammonium-ethyl]ether), however their concentration in produced water usually is as low as 0.1 ppm (Veil et al., 2004). Production solids are a wide range of materials (formation solids, corrosion and scale products, bacteria, waxes, and asphaltenes). In anoxic produced water, sulfides (polysulfides and hydrogen sulfide) are generated by sulfate reducing bacteria (Neff, 2002). Since different toxic chemicals are available in produced water, few microorganisms can survive. Some analyses show that there are 50–100 cells of microorganisms per mL, in which the majority of microorganisms are aerobic Gram-positive bacteria (Weidong et al., 2001). Bacteria can cause corrosion of equipment and pipelines or clog those (Veil et al., 2004). Some inorganic crystalline substances (SiO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, and BaSO₄) are found in the suspended solids (SS) in produced water (Shubo et al., 2009). Usually dissolved CO₂, O₂ and H₂S may be found in it (Fakhru'l-Razi et al., 2009). Produced water is the largest waste stream generated in oil industry (Hosny et al., 2015).

Table 1 summarizes the range of produced water characteristics in different oilfields in the world (Tibbetts et al., 1992; Bessa et al., 2001; Li et al., 2006; Lu et al., 2006; Ahmadun et al., 2009; Li et al., 2010; Hosny et al., 2015).

Table 1.
Range of produced water characteristics in different oilfields in the world

Parameter	Value	Parameter	Value
pH	4.3 – 10.0 ¹	Phenols, mg/L	0.009-23
COD, mg/L	274-2517	Chlorides, mg/L	274-2517
BOD ₅ , mg/L	11-21 ²	Sulfates, mg/L	2-1650
TOC, mg/L	0-1500	Bicarbonates, mg/L	77-3990
TSS, mg/L	1.2-1000	Sulfides, mg/L	0.14 ⁴
TDS, mg/L	675-141522	Sodium, mg/L	132-97300
O&G, mg/L	31-275	Potassium, mg/L	24-4300
TPH ³ , mg/L	49-64	Calcium, mg/L	13-25800
Total polar, mg/L	9.7-600	Magnesium, mg/L	8-6000
Higher acids, mg/L	<1-63	Barium, mg/L	0.25-650
Volatile, BTEX, mg/L	0.39-35	Strontium, mg/L	0.02-1000
Total oil (IR), mg/L	2-565	Heavy metals ⁵ , mg/L	0.068-48.38

¹ Most often: 6.7 – 7.4

² Only Li et al., 2010

³ Total petroleum hydrocarbons

⁴ Only Lu et al., 2006

⁵ Considered elements in this case are: Sb, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Ag, V, and Zn

Produced water is considered an oilfield waste which has to be managed in the following hierarchy: a) minimization of produced water production; b) reuse and recycling, and c) disposal - as the last desired option. Reuse and recycling of produced water comprise underground injection applied for increasing the oil production; use for irrigation, livestock or wildlife watering and habitats, and various industrial uses (such as dust control, vehicle washing, power plant makeup water,

and fire control) (Veil et al., 2004). Reuse in oil operation can be applied after treating the produced water to meet the quality required to prevent / reduce formation damage. When produced water is used for irrigation and restoration, or for cattle and animal consumption it should be treated to meet the corresponding standards.

When discharge is the applied option, the produced water has to be treated to meet the environmental standards. Discharge of non-treated or non-sufficiently treated oily wastewater can affect the environment in the following aspects: (1) polluting drinking water and groundwater resources, endangering aquatic life; (2) endangering human health; (3) atmospheric pollution; (4) affecting crop production; (5) destructing the natural landscape. Even safety issues may arise due to coalescence (Wenhu et al., 2013).

Salinity is considered as a major contributor of toxicity of the oil produced water (Neff et al., 2002). Dispersed oil and droplets increase the biochemical oxygen demand (BOD) of the affected water. They rise to the surface of water, where volatile and/or toxic compounds evaporate. Nonpolar hydrocarbons and hydrogen sulfide in produced water are toxic. Some production chemicals can increase partitioning of oil compounds into the aqueous phase at high concentrations (Henderson et al., 1999). Heavy metals toxicity is less than that of nonpolar organics in produced water (Elias-Samlal Singh and Agard, 2003).

The environmentally acceptable disposal of oily wastewater is a current challenge to the petroleum industry. As it can be seen from Table 1, the composition of produced water significantly differs for different oilfields. In order to implement a proper management of the produced water and to protect the environment, the parameters of the specific wastewater have to be investigated and monitored on regular basis. That is why the present work is concentrated on studying the characteristics of produced water from an oil field in Bulgaria, as well as to assess the environmental impact of water discharge.

Methods and materials

Six samples (noted as No 1, 2, 3, 4, 5, and 6) were collected from six discharge points of a Bulgarian oil extracting company. Temperature, pH value, ΔpH value (index of water saturation with respect to CaCO₃), Eh value, and specific conductance were measured at sampling points by using electrometric methods (with combined electrodes and WTW Multi 340i/SET device). Collected samples were preserved following the standard procedures and were transported in a cooling bag to the laboratories where other parameters were measured.

In the course of sampling the pipes clogging and corrosion were observed.

Dissolved oxygen was determined by using Winkler method. Hardness, respectively concentration of calcium and magnesium ions, was found by titration with EDTA. Concentration of chloride and bicarbonate ions were determined by titrimetric methods - titration against silver

nitrate (Mohr's method) and hydrochloric acid solution (methyl orange method), correspondingly. Turbidimetric method was applied to determine the concentration of sulfates. Concentration of metals, selenium and arsenic were determined by ICP-AES. Oil hydrocarbons concentrations were determined by spectrophotometric method in UV range, after their separation by extraction with CCl₄. Total suspended solids (TSS) were found by weight method as samples were dried at 103-105 °C for 2 hours (ASTM, 1979; EPA, 1983; BSS, 1989; APHA, 1992; Krawczyk, 1996; UNEP/WHO, 1996).

Oil and grease (O&G) was measured following EPA Method 1664, by extraction in n-Hexane (EPA, 2010). Only two samples were analysed – number 2 and 6.

Total organic carbon (TOC) was determined by catalytic combustion method (Pt catalyst, 680 °C) using a TOC Analyzer SHUMATZU model TOC-VCSH.

Phenol amount was determined spectrophotometrically by using Spectroquant NOVA 60 and Spectroquant phenol test. The method is analogous to EPA 420.1, APHA 5530 C+D and ASTM D 1783-01.

Suspended solids mineralogical composition was determined by X-ray diffractometer (Dron - UM1, Russia) under the following conditions: 2 Theta / 5 \ + (0) -85 \ + (0); Cu / Ni; 30 kV / 20 mA; 0.09 / 1 s. Suspended solids of sample No 2 were analyzed.

Chemical oxygen demand (COD) was determined spectrophotometrically by using Spectroquant NOVA 60, a Merck COD cell test, after chloride depletion and sample digestion in a Spectroquant TR420 device. The method corresponds to DIN38409-41-2, DIN ISO 1575 and is analogous to EPA410.4, APHA 5220 D, and ASTM D 1252-06 B. Biological oxygen demand, 5 days, 20 °C (BOD₅) was determined following widely accepted standard procedures (Young et al., 2003).

Count of viable microbial cells was made by the plate or liquid media count methods (Parks and Roland, 1997). Aerobic heterotrophic bacteria were counted by plating on agar, as three replicates were made for each dilution. A three-tube most-probable number technique was applied for estimation of the number of anaerobic heterotrophic bacteria, bacteria fermenting sugars with gas production, denitrifying bacteria and sulphate-reducing bacteria.

Results and discussion

Data on integral physicochemical parameters of the studied samples are presented in Table 2. The values of concentration of macro-components and micro-components respectively are summarized in Table 3 and Table 4.

By comparing values presented in Tables 1 and 2, it may be stated that the pH value of studied water is in the range of the typical values. Having in mind the existing relation between salts concentration and specific conductance, it is clear that studied produced water is practically in the low edge of the worldwide reported salt concentrations of produced water.

Measured Eh values are indicative for anaerobic conditions, in accord with very low concentrations of dissolved oxygen in most samples (Table 2). The fast ΔpH test showed that waters are oversaturated with respect to calcium carbonate and pipes corrosion, due to the impact of CO₂ forms in water, is not expected.

As it is typical for produced oilfield water, Na⁺ is the major cation and Cl⁻ is the major anion found in studied waters (Table 3). Amounts of all water macro-components are in the low edge of the worldwide reported concentrations in produced water (Tables 1 and 3).

Table 2.
Integral physicochemical parameters of the studied water samples

No	t, °C	pH	Eh, mV	χ, mS/cm	ΔpH	Diss.O ₂ mg/L
1	28.0	7.86	+164	3.28	+0.40	0.42
2	26.5	7.59	-52	3.38	+0.08	<0.08
3	26.0	7.78	-40	3.92	+0.27	<0.08
4	27.8	7.61	-92	4.05	+0.13	<0.08
5	28.4	7.73	+176	4.28	+0.15	0.51
6	28.2	7.55	-104	6.08	+0.13	<0.08

Table 3.
*Macro-components of the studied sample, mg/L**

No	1	2	3	4	5	6
Ca ²⁺	84	85	88	85	86	110
Mg ²⁺	32	32	40	40	40	52
Na ⁺	605	681	770	823	805	1273
K ⁺	206	204	198	202	210	220
Cl ⁻	1064	1165	1413	1314	1387	2133
HCO ₃ ⁻	480	480	520	527	488	615
SO ₄ ²⁻	20	50	5	20	32	21
Hardness	3.4	3.4	3.8	3.8	3.8	4.9

*Hardness – in mmol/L

Table 4.
Micro-components of the studied water samples, mg/L

No	1	2	3	4	5	6
As	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Be	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cd	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cr	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Pb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Hg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ni	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Se	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Ag	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Tl	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
V	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Zn	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

Studied waste water can be classified as hard water. Attention is drawn to the relatively low concentrations of SO₄²⁻. Future work has to be carried out in order to be elucidated whether this fact is due to precipitation of sulfates (mainly calcium sulfate) or to sulfate reduction either to sulfur or to sulfide ion, the latter followed by precipitation of sulfides. The hypothesis for possibility of heavy metals sulfides precipitation

is supported also by the data on the concentration of heavy metals in studied waters (Table 4). Slightly alkaline pH values also may facilitate the precipitation of heavy metals.

Table 5 summarizes data on some integral chemical parameters of the analyzed water.

Table 5.
Integral parameters of the studied water samples, mg/L

No	COD	BOD ₅	Oil hydrocarbons	Phenols	TSS	TOC
1	13	5.91	2.4	0.020	5	8.76
2	44	36.18	10.7	0.079	40	24.38
3	26	7.86	3.9	0.004	5	10.86
4	27	11.96	3.9	0.006	2	18.76
5	20	5.16	3.4	0.017	170	9.37
6	41	19.16	5.2	0.019	20	12.14

Measured COD values are below those reported for non-treated produced water by other authors (compare with Table 1). Data for COD point out that all studied samples show low concentration of chemically oxidizable (by dichromate) ions and compounds. Total suspended solids also were practically at the low edge of concentrations cited by other works (see Table 1).

Determined concentrations of oil hydrocarbons and phenols are below the limits of the Bulgarian legislation. Described results, combined with the found correlation between the concentrations of determined phenols and hydrocarbons (coefficient of correlation $r = 0.912$), hinted to the idea that probably heavy organic compounds present in the waste water as tiny droplets. They might be determined as total amount of oil and grease (O&G) by extraction in hexane. That is why two samples were analyzed for O&G content. O&G found in sample No 2 was 32 mg/L and in sample No 6 – 135 mg/L. These values are in the range of concentrations, pointed by other authors (cf. with Table 1). Obviously the heavy organic compounds are more soluble in hexane than in tetrachloromethane and the concentration of O&G, especially for sample 6, is significantly higher than that of oil hydrocarbons. The finding is consistent with the high density of the crude oil reported as 0.9383 g/cm³ by Balinov (Balinov, 1980). We have determined an average value of 0.952 g/cm³. The oil can be classified as heavy crude oil - with density in the range of 0.88 – 1.00 g/cm³ (Fingas, 2015). It is supported also by the brief gas chromatographic measurement that shows not only typical low weight mass hydrocarbons but also compounds having molar mass higher than 300 g/mol and corresponding to polycyclic aromatic hydrocarbons (Marvin, 1999). According to Fingas (2015), heavy crude oil is rich in tri- to pentacyclic terpanes and aromatic steranes.

The X-ray powder diffraction of TSS of sample No 2 revealed the presence of the following solid materials: sulfur (S⁰, S₆, S₈); iron sulfides (FeS, FeS₂); heavy metal sulfides (Cu₂S, CuS, MnS, MnS₂); iron oxides (Fe₂O₃, Fe₃O₄); sulfates and chlorides [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂(H₂O)₆ and NH₄MgCl₃·6H₂O], silicates [(Ca₂(MgFe²⁺)₅Si₈O₂₂(OH)₂ and NaAl₂(OH)₂AlSi₃O₁₀] and carbonates (CaCO₃, MgCO₃). Although we obtained X-ray data for only one sample, we may propose that most likely the problems with pipes clogging and corrosion are due to electrochemical corrosion. Initially the cathodic depolarizer is the

dissolved oxygen and in the later stage – microbially produced sulfide ions, which precipitate metal sulfides, such as iron sulfide, manganese sulfide, and copper sulfide.

BOD₅ parameter varies between 5.16 and 36.18 for the series of samples and those values are similar to reported by other authors (Li at al., 2010). On the other side these are relatively low values found in wastewaters and meet national requirements. A good correlation between BOD₅ values and the concentrations of determined hydrocarbons (coefficient of correlation $r = 0.974$) was found. This implies that probably natural microorganisms in the produced water are living on energy from bio-oxidation of some of the available hydrocarbons.

The numbers of different groups of microorganisms in the studied waters are presented in Table 6.

Table 6.
Microbiological analysis of the studied water samples

Groups of microorganisms	Cells/mL					
	1	2	3	4	5	6
Aerobic heterotrophic bacteria	1.5×10^2	4.4×10^3	1.4×10^2	1.1×10^2	5.1×10^2	4.8×10^3
Anaerobic heterotrophic bacteria	2.5×10^1	4.0×10^3	4.5×10^2	3.0×10^2	7.5×10^2	9.5×10^3
Bacteria fermenting sugars with gas production	<10 ¹	<10 ¹	<10 ¹	<10 ¹	<10 ¹	<10 ¹
Denitrifying bacteria	<10 ¹	7.5×10^2	<10 ¹	<10 ¹	6.5×10^2	4.5×10^3
Sulphate-reducing bacteria	<10 ¹	6.5×10^2	9.5×10^2	2.5×10^1	<10 ¹	6.5×10^2

Data, presented in Table 6 show that the amount of microflora is directly dependent on the content of biodegradable organic substances in water. The highest number of aerobic and anaerobic heterotrophic bacteria were found in the water samples No 2 and No 6, in which the values of BOD₅ are higher. The lack of bacteria fermenting sugars with gas production indicates that the organic compounds in water samples possibly are hydrocarbons and their derivatives - mainly organic acids and alcohols.

Sulfate-reducing bacteria (SRB) were found in the samples, which are characterized by low Eh value. Despite that the concentrations of the sulfates in the water samples were low (in the range of 5 to 50 mg / L) the number of these bacteria was about 10² cells / mL. The presence of SRB in some of the samples is related to their ability to use a variety of oil hydrocarbons and phenols as source of carbon and energy. Since hydrogen sulfide is the product of the sulfate-reduction process, the corrosion problems of the pipes may be due to the microbial activity of these bacteria.

The presence of denitrifying bacteria in some of the samples indicated the possible presence of their final electron acceptor – nitrate.

Requirements toward the oil-drilling companies for discharging produced water or re-injected water are given by the Decree 6 (Bulgarian Council of Ministers, 2000). The main parameters of wastewater that must be followed and the limits which must not be exceeded are given in Table 7.

Table 7.

Maximum permissible concentrations / levels of water pollutants subjected to observation in oilfield production water intended for discharge (Bulgarian Council of Ministers, 2000)

Parameter	Threshold value
pH	6 - 9
TSS	50 mg/dm ³
BOD ₅	50 mg/dm ³
Oil hydro-carbons	20 (40 ¹) mg/dm ³
Phenols	1.0 mg/dm ³
Sulfides	1.0 mg/dm ³
Heavy metals (totally) ²	5.0 mg/dm ³

¹ - at production capacity less than 10000 t/day

² - Sb, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Ag, Tl, V, and Zn.

The comparison between the upper limits given in Table 7 and the values found and presented in Tables 2, 4 and 5 shows that all water samples meet the legislation criteria (except for sample 5, TSS) and they cannot be a source of environmental pollution. Many oil and gas companies around the world are working towards the implementation of “zero-discharge” of contaminants in produced water in accordance with the EU water framework directive (EU, 2000). Since then, the environmental requirements have been strengthened with respect to oil hydrocarbons (up to 5 mg/dm³ in some countries). Therefore, in the future produced water from stations 2 and 6 could pose some problems.

Conclusions

A wide range of parameters of oilfield produced water were determined and analyzed.

Studied produced water samples meet the legislation and cannot be considered as a source of environmental pollution.

Based on field observations and analytical results, most probably, the microbial activity is the main reason for clogging and corrosion of the enterprise pipelines.

Further studies are needed to reveal the mechanism of the microbial effect and the eventual impact of heavy oil hydrocarbons on the company pipes and equipment and on the environment.

References

APHA 1992, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th edition. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF), Washington, DC.

ASTM, 1979, *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*, 1979, EPA/600/f4-79/f020, U S. Environmental Protection Agency; Cincinnati, OH.

Balinov, V. 1980. *Fizika na neftenia plast*. Sofia, Technika.

Bessa, E., Jr. G. Sant'Anna, L. M. Dezotti. 2001. Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29, 125–134.

BSS, 1989, Bulgarian State Standards, Environment protection, v.1, Standartizatsia, Sofia, 1989.

Bulgarian Council of Ministers, 2000. Decree 6 / 9.11.2000 f for emission standards for permissible content of harmful and dangerous substances in wastewater discharged into water bodies, Bulgarian State Gazette No. 97 / 28.11.2000 and No. 24 / 23.03.2004.

Elias-Samlalsingh, N., J. B. R. Agard. 2003. Application of toxicity identification evaluation procedures for characterizing produced water using the tropical mysid, *metamysidopsis insularis*. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1194–1203.

EPA, 2010, *Method 1664, Revision B: n-Hexane Extractable Material (HEM; Oil and Grease) and Silica Gel Treated n-Hexane Extractable Material (SGT-HEM; Non-polar Material) by Extraction and Gravimetry*. United States Office of Water Environmental Protection Agency (4303), February 2010.

EU, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, Official Journal of the European Communities, 22.12.2000, L 327/1.

Fakhru'l-Razi A., A. Pendashteh, L. C. Abdullah, D. R. A. Biak, S. S. Madaeni, Z. Z. Abidin. 2009. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 530–551.

Fingas, M. *Handbook of oil spill science and technology*, John Wiley&Sons, 2015, 728 p.

Henderson, S. B., S. J. W. Grigson, P. Johnson, B. D. Roddie. 1999. Potential Impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms. *Mar. Pollut. Bull.* 38, 1141–1151.

Hosny, R., M. Fathy, M. Ramzi, Th. Abdel Moghny, S.E.M. Desouky, S.A. Shama. 2015. Treatment of the oily produced water (OPW) using coagulant mixtures. - *Egypt. J. Petrol.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.09.006>.

Krawczyk, W. E. 1996. *Manual for karst water analysis*, University of Silesia, Poland.

Li, G., T. An, J. Chen, G. Sheng, J. Fu, F. Chen, S. Zhang, H. Zhao. 2006. Photo-electro-catalytic decontamination of oilfield produced wastewater containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions. *J. Hazard. Mater.* B138, 392–400.

Li, G., S. Guo, F. Li. 2010. Treatment of oilfield produced water by anaerobic process coupled with micro-electrolysis. *Journal of Environmental Sciences*, 22(12) 1875–1882.

Lu, J., X. Wang, B. Shan, X. Li, W. Wang. 2006. Analysis of chemical compositions contributable to chemical oxygen demand (COD) of oilfield produced water. *Chemosphere*, 62, 322–331.

Marvin, C. H., R.W. Smith., D.W. Bryant, B.E. McCarry 1999. Analysis of high-molecular-mass polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples using liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 863, 13-24.

- Neff, J. M., *Bioaccumulation in Marine Organisms: Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water*. Elsevier, The Netherlands, 2002.
- Parks L. C., M. Roland. 1997. *Handbook of microbiological media*, CRC Press, Inc.
- Shubo, D., Y. Gang, C. Zhongxi, W. Di, X. Fujun, J. Neng. 2009. Characterization of suspended solids in produced water in Daqing oilfield. *Colloids Surf. A*, 332, 63–69.
- Tibbetts, P.J.C., I.T. Buchanan, L.J. Gawel, R. Large. 1992. A comprehensive determination of produced water composition. In: J. P. Ray, F. R. Engelhardt (Eds.), *Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions*, Plenum Publishing Corp., New York, 97–113.
- UNEP/WHO, 1996, *Water Quality Monitoring – A Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwater Quality Studies and Monitoring Programmes*, Ed. Bartram J. and Ballance R., Published on behalf of United Nations Environment Programme and the World Health Organization.
- Veil, J., M. G. Puder, D. Elcock, R.J.J. Redweik. 2004. *A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas and Coal Bed Methane*. <http://www.netl.doe.gov/publications/oilpubs/prodwaterpaper.pdf>.
- Weidong, W., L. Ximing, C. Yong, Z. Songting, J. Yan. 2001. The technology of microbial treating drained water of oil field. In: *SPE Asia Pacific Improved Oil Recovery Conference*, Kuala Lumpur, Malaysia, 8–9 October.
- Wenhu, Z., W. Wang Dejin, F. F. Ruoyu, L. Feng. 2013. Studies on affecting factors and mechanism of oily wastewater by wet hydrogen peroxide oxidation. *Arabian Journal of Chemistry*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.08.022>
- Young, J. C., G. T. Bowman, S. M. Kamhawy, T. G. Mills, M. Patillo, R. C. Whittemore, G. C. Delzer, S.W. McKenzie. 2003. Five-day biochemical oxygen demand: *U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chap. A7 (3d ed.), section 7.0*, November 2003.

Acknowledgements

This work was supported by the project “Study on the chemical composition of wastewater from oil production and its treatment in order to reduce the negative environmental impact” at the University of Mining and Geology – Regulation No 3 for Scientific and Research Projects.

The article has been recommended for publication by department “Chemistry”.

СЪСТАВ И ТРЕТИРАНЕ НА ОТПАДЪЧНИ ВОДИ ОТ ДОБИВА НА НЕФТ

Нели Минчева

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, nmintcheva@abv.bg

РЕЗЮМЕ. В световен мащаб добивът на нефт и газ продължава да заема водещо място за задоволяване на енергийните нужди на хората. Над 70 % от добивания поток се пада на водата, като този процент през последните години нараства и представлява важен проблем от научно и приложно значение. След добиването на флуида на повърхността се осъществява разделяне на въглеродородите и водата, която трябва да бъде изхвърлена или оползотворена по подходящ начин – чрез заустване във водни басейни, реинжектиране в земните недра, рециклиране в производството, използване за напояване, измиване и др. За тази цел отпадъчните води се подлагат на пречистване и третиране за постигане на изискванията за качеството на отпадъчните води. В тази статия е представен обзор за произхода и състава на отпадъчните води от добива на нефт и газ, прилаганите методи за пречистването им, както и съвременни подходи за оползотворяване на отпадъчните води.

Ключови думи: нефтодобив, отпадъчни води, методи за пречистване

CONTAMINATION AND TREATMENT OF OILFIELD PRODUCED WATER

Neli Mintcheva

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

ABSTRACT. In the world economy the production of crude oil and natural gas still continue to play a major role for energy demand of the population. Produced water is more than 70% of the total fluid and it has increased gradually in the recent years instigating to new challenges in the industry and research. A large amount of produced water remains after the oil-water separation that is discharged in the sea, injected underground, re-used to boost oil production, recycled for irrigation, washing or drinking. Numerous treatment technologies are applied for produced water in order to meet the legislation requirements. This paper is a review about the origin and contamination of oilfield produced water, current treatment methods for produced water and perspectives for its utilization.

Keywords: oilfield produced water, treatment methods, oilfield wastewater

Въведение

Както при всяко производство се получава продукт и отпадък, така при нефтодобива паралелно с отделянето на нефта се генерира огромно количество отпадъчна вода, замърсена с различни неорганични и органични вещества. При сондажните дейности, след като основният флуид бъде изведен на повърхността, става разделяне на нефта и водата, най-често по гравитационен метод. Източниците на съпътстващата вода могат да се разделят на три групи: вода, която се намира под или над зоната от въгледородите; вода, която се намира в самия нефтен пласт; вода, която се инжектира при сондирането.

Съотношението между водата и нефта е различно за различните находища, като средно за света то се оценява като вода:нефт = 3:1 (Fakhru'l-Razi, 2009). В Калифорния това съотношение е 9:1, или 90 % от добитата течност се пада на водата (Sommer, 2014). В България находищата са още по-бедни и дела на водата достига до 98-99% (Балинов, 1980). В глобален аспект количеството на отпадъчната вода постепенно нараства през годините – от 160 милиона барела/дневно (bbl/d) през 1990 година до 220 милиона bbl/d през 2014 година за компании, добиващи на сушата и от 20 милиона bbl/d до 90 милиона

bbl/d за компании, ситуирани в морето, както сочат данните от Дал и съавтори (Dal Ferro, 2007). Продължителното експлоатиране на едно находище също води до увеличаване на обема на отделената вода. За да се преодолее този проблем се разработват нови находища или се оптимизира процесът на добиване, като се въздейства върху факторите, влияещи на обема отпадъчни води, такива като метод на сондиране и разположение на сондажа, технология на разделяне на вода-нефт, инжектиране на вода за повишаване на продукцията и др. Във всички случаи обаче, отпадъчните води от нефто- и газодобива са неизбежни, те представляват основния отпадък и са сериозен проблем за нефтодобиващите компании. Ето защо те са обект на редица научни изследвания за намиране на ефективен начин за пречистване и оползотворяване. На първо място е важно да се знае какъв е техния химичен и физико-химичен състав. Съдържанието на различните видове компоненти силно зависи от геоложкото местонахождение на обекта, геоложкото формиране и възрастта на находището, типа на въглеродородите в нефта и газа, технологията за добиване и разделяне и др. Въпреки че съставът на отпадъчните води може да варира в значителни граници, основните компоненти принадлежат към следните групи (Fakhru'l-Razi, 2009):

- разтворени и диспергирани органични вещества;
- разтворени минерали;
- разтворени газове;
- разтворени твърди вещества;
- химични съединения, използвани при добива.

Химичен и физико-химичен състав на отпадъчните води

Разтворени и диспергирани органични вещества: Нефтът е смес от въглеводороди с различна молекулна маса, съответно дължина на въглеродната верига, с различни функционални групи (хидроксилни, карбоксилни), което определя различната разтворимост на органичните вещества във водата. Освен алифатни въглеводороди, в нефта се съдържат бензен, толуен, етилбензен и ксилен (т. нар. група ВТЕХ), ароматни въглеводороди с две или три ядра (нафтален, фенантрен, дибензотиофен), полиароматни въглеводороди (т.нар. група PAHs) и феноли.

Разтворимите органични вещества са тези с полярни молекули, с къса до средна дължина на въглеродната верига, способни да образуват макар и слаби водородни връзки с водата. Такива са карбоксилни киселини, алифатни въглеводороди, феноли, ВТЕХ и други нискомолекулни ароматни съединения, които се съдържат като разтворени вещества в отпадъчните води. Тяхната разтворимост и количеството им във водната фаза зависи от състава на нефта, съотношението нефт:вода, pH, температура, налягане. С увеличаване на pH и температурата се увеличава разтворимостта на посочените органични съединения и съответно тяхното количество в отпадъчната вода, докато налягането и солеността слабо влияят върху разтворимостта им. При увеличаване на алкилирането на ароматното ядро (т.е. нараства броят на алкилните групи свързани с бензолното ядро) разтворимостта на органичните съединения силно намалява и концентрацията на заместените нафталени, фенантрени и феноли във водата също намалява.

Диспергираните органични вещества представляват много малки мазни капчици разпръснати във водата. Тяхното количество в отпадъчната вода зависи от плътността на нефта, начина на образуване на капчиците, количеството на утаения нефт, повърхностното напрежение между нефта и водата. Полиароматните въглеводороди и някои по-тежки феноли (C₆-C₉ алкилирани феноли) са малко разтворими във вода и присъстват именно като диспергирани в отпадъчните води. Те се отделят по повърхността на водата като тънък филм, постепенно се изпаряват и така предизвикват замърсяване както на водата, така и на въздуха. Ароматните и особено полиароматните въглеводороди, други висши органични съединения са силно токсични за организмите във водните басейни. Токсичността се изразява като остра и хронична токсичност. Острата токсичност се измерва чрез LC₅₀ теста, докато хроничната има дълготраен ефект върху

околната среда и човека, и се определя по-трудно. Ето защо висшите алифатни и ароматни съединения представляват най-сериозния замърсител за околната среда, те не могат да бъдат отстранени чрез физичен метод за разделяне на нефта и водата и преминават във водната фаза под формата на разтворени или диспергирани вещества. За тяхното третиране и отстраняване се използват химични методи.

Наличието на органични вещества в отпадъчните води причинява увеличаване на BOD (biological oxygen demand) на водата, което е показател за нейното замърсяване.

Разтворени минерали: Разтворените неорганични вещества са източник на голям брой аниони (Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻), катиони на алкалните и алкалоземните метали (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺), катиони на преходни и тежки метали (Fe, Cr, Cu, Cd, Ni, Zn, Ag, Pb, Hg). Към тази група спадат и естествените радиоактивни материали, които съдържат най-вече ²²⁶Ra и ²²⁸Ra, чиито йони се съутаяват с BaSO₄. (Gäfvert, 2006)

Разтворени газове: В отпадъчните води най-често се съдържат CO₂, O₂ и H₂S. Те се образуват от дейността на бактериите или от химични реакции във водата.

Разтворени твърди вещества: В хода на добиването във водата преминават твърди частици от глини, пясък, утайки, продукти от корозията, бактерии, смазочни масла и други суспендирани соли. Сулфат-редуциращите бактерии образуват от суфатите – сулфиди (полисулфиди, хидрогенсулфиди), които се отделят като утайки.

Химични вещества, използвани при добива: При добива на нефт и газ се използват химични съединения, които подпомагат операциите или предпазват от технически проблеми. Такива класове съединения са амините, кватернерните амини, имидазолините, поликарбоксилатите, фосфонатите. Така например като инхибитори на корозията се използват алкилзаместени амиди и имидазолини, като емулгатори – линейни алкилбензен сулфонати, полигликолови естери и др. Някои от тези съединения могат да увеличат концентрацията на нефтените органични съединения във водната фаза, или да се утаят и да се акумулират в морските седименти (Henderson, 1999). Голям брой съединения се откриват в отпадъчната вода, макар и в ниски концентрации (Grigson, 2000). При добива на газ допълнително се внасят метанол, етилен гликол, триетиленгликол, които впоследствие преминават в отпадъчните води. Трябва да се отбележи, че от газодобиването се изхвърля значително по-малко количество вода, която произхожда обикновено от експлоатирания пласт (Johnson, 2008).

Съдържанието на веществата от всяка една от посочените групи варира в много широки граници в зависимост от особеностите на находището. В таблица 1 са посочени някои параметри на състава на отпадъчни води от нефтодобив (Fakhru'l-Razi, 2009).

Таблица 1.

Подбрани параметри за състава на отпадъчни води от нефтодобив

Параметър	Стойности	Метали	Стойности (mg/dm ³)
Плътност (kg/m ³)	1014 – 1140	Ca	13 – 25800
Повърхностно напрежение (dyn/cm)	43 – 78	Na	132 – 97000
pH	4,3 – 10	K	24 – 4300
TOC (mg/dm ³)	0 – 1500	Mg	8 – 6000
TSS (mg/dm ³)	1,2 - 1000	Ba	1,3 - 650
COD (mg/dm ³)	10 – 1220	Al	310 – 410
Нефтопродукти	2 – 565	Fe	0,1 – 100
Летливи вещества (mg/dm ³)	0,4 – 35	Cd	0,005 – 0,2
Хлориди (mg/dm ³)	80 – 200 000	Cu	0,002 – 1,5
Хидрогенкарбонати (mg/dm ³)	77 – 3990	Mn	0,004 – 175
Сульфати (mg/dm ³)	2 – 1650	Pb	0,002 – 8,8
Феноли (mg/dm ³)	0,009 – 23	Zn	0,01 – 35
Нисши мастни киселини (mg/dm ³)	2 - 4900	As	0,005 – 0,3
		Hg	0,001 – 0,002

Изисквания за състава на отпадъчните води

Отпадъчните води трябва да отговарят на изискванията, предвидени от законодателството на дадената страна, за да бъдат те изхвърлени или оползотворени за конкретни нужди. Ето защо целта на третирането на отпадъчните води е именно да се постигнат изискваните стойности на определени показатели, след което водите да бъдат отново използвани при сондажните работи, в промишлеността или в бита.

Един от показателите, които най-често и стриктно се следи са диспергираните нефтопродукти във водата, като той се отнася към дневна, месечна или годишна база и е обвързан с допустимото максимално количество вода за изхвърляне. Така например, USEPA (United State Environmental Protection Agency) позволява максимален дневен лимит за нефтопродукти 42 mg/L и средно месечно 29 mg/L (USEPA website). За нефтодобивните компании по бреговете на Австралия допустимите стойности за нефтопродукти са 30 mg/L дневно. С цел намаляване на вредните емисии, Китай въвежда строги органичения за 10 mg/L нефтопродукти месечно и 100 mg/L COD в изхвърляните води (Fakhru'l-Razi, 2009). Конвенцията за защита на морската екосистема в Северо-източния Атлантик, OSPAR (Oslo Paris Convention) предвижда 30 mg/L нефтопродукти средно годишно (OSPAR Commission, 2008; OSPAR Commission, 2015). Изискванията към нефтопреработващите компании в България за изхвърляне на отпадъчни води във водните басейни са 20 mg/L нефтопродукти съгласно Наредба 6 на Министерски съвет (Министерски съвет, 2000).

Европейската рамкова директива от 2000 г. (Directive 2000/60/EC) се ангажира да се постигнат нулеви емисии с цел ефективно опазване на околната среда и в частност - водните басейни. За постигане на тази цел, асоциацията на нефтената индустрия в Норвегия въвежда т.нар. environmental impact factor (EIF), който отчита всички замърсители в отпадъчните води. През 2012 година средната концентрация на нефтопродукти в отпадните води за Норвегия е била 11.7 mg/L, докато напоследък

въвеждането на нови методи за третиране понижава този праг до по-малко от 5 mg/L (Bakke, 2013).

Методи за третиране на отпадъчните води

Най-често в практиката след добиване на водно-нефтената емулсия от земните недра, се прилага разделяне на водата и нефта по гравитационен метод. Последващото третиране на отпадъчните води цели да се отделят диспергираните нефтопродукти и масла, да се изолират разтворените органични вещества, да се понижи солеността, да се отстранят суспендираните частици и пясъка, разтворените газове, да се намали твърдостта ѝ (омекотяване), да се дезинфицира. За тази цел се прилагат редица физични, химични и биологични методи. Много често се подбира комбинация от технологии за ефективно почистване на отпадъчните води, съобразена с характерния състав на водата (Yu, 2013; Technical assessment, 2009). Тук са посочени по-важни методи за третиране на отпадъчни води и са дадени препратки към подходящи литературни източници.

Физични и физико-химични методи

Адсорбция на органични молекули върху сорбенти

Редица органични съединения и дори някои тежки метали се задържат ефективно по порьозната повърхност на активен въглен, зеолити, полимери и смоли. Активният въглен сорбира разтворените във водата VTEX, а модифицираните зеолити отстраняват неразтворените въглеводороди (Hansen, 1994; Doyle, 2000; Carvalho, 2002). Регенерирането на сорбентите може да стане с влажен въздух (за въглена), промиване с киселина или органичен разтворител. За съжаление недостатък на този метод е генерирането на нови количества химични отпадъци (Janks, 1992). Въпреки това адсорбцията върху полимерни смоли се прилага от някои офшорни компании за понижаване на концентрацията на разтворените и диспергирани органични вещества, а дори понякога при комбинация с бентонит и активен въглен се постига концентрация на VTEX и въглеводороди под откриваемия минимум (Ali, 1998, Doyle, 1997).

Компанията EARTH Canada Corporation е разработила технология за отстраняване и възстановяване на диспергираните вещества с размери до 2 µm, чрез мултистепенна система за адсорбция, сорбция и събиране на органичната фаза (Plebon, 2005). За отстраняване на металите от отпадъчните води Adewumi и съавтори (Adewumi, 1992) предлагат четиристепенен процес, включващ коригиране на pH, аериране за протичане на окисление, утаяване и филтруване през пясъчни филтри.

Изпаряване

Процесът изпаряване е в основата на някои методи за пречистване на отпадъчните води. През 1992 г. е разработена т.нар. Freeze thaw evaporation - технология за третиране на отпадъчни води, която включва замразяване, размразяване и изпарение. Добре известно е, че солите и други разтворени вещества понижават точката на замръзване на водата под 0 °C, ето защо когато водата се охлади под 0 °C, но не под точката за замръзване на разтвора, се получават относително чисти кристали и

незамръзнал разтвор (съдържащ висока концентрация на разтворени вещества), който се източва. Ледът се събира и се стопява, за да се получи по-чиста вода. Така могат да се отстранят над 90% от тежките метали, разтворените вещества, летливите органични съединения (Boysen, 1999; Boysen, 2007). Този метод работи добре през зимата или на места с ниски температури за по-голяма част от годината, но също изисква големи площи земя и генерира значително количество солени разтвори и нефт, които са вторичен замърсител.

Някои учени предлагат дестилация за пречистване на солени нефтени отпадъчни води, макар че в промишлени условия около 95% от разходите се падат на енергията (Heins, 2005; Becker, 2000; Lefebvre, 2006). Ефективен метод за обезсоляване на отпадъчни води е разработен от Altela Ins., който се основава на топлообмен в противоток за получаване на дестилирана вода (AltelaRain™ System ARS-4000, 2007).

Флотация и коагулация

При флотацията с помощта на фини въздушни мехурчета се разрушава емулсията нефт-вода, като малките капчици нефт се прикачат към въздушните мехурчета и се издигат към повърхността, образувайки пяна, която се събира. Така малките капчици нефт, които не са се утаили при седиментацията, могат да бъдат улавяни. Ефективността на флотацията зависи от разликата в плътностите на течността и замърсителите, които трябва да се отстранят, от размера на нефтените капчици, от температурата. Методът дава добра ефективност (80-90%) при по-високо съдържание на нефтопродукти (3000 – 14000 mg/L), но голямото потребление на енергия е негов недостатък (Wang, 2007). За подобряване на флотацията се използват различни флотационни реагенти. Така например Namia и съавтори (Namia, 2007) използват активен въглен и флотация за понижаване не само на нефтопродуктите, но на COD и BOD. Други учени добавят $Al_2(SO_4)_3$ като флокулант (Al-Shamrani, 2002) или анионен сърфактант (Painmanakul, 2010) за понижаване на концентрацията на всички замърсители в отпадъчните води.

Ако се включи коагулацията като предварителен процес, флотацията може да се подобри съществено (Almad, 2006). Например добавянето на цинков силикат и анионен полиакриламид допринасят за 99% очистване от нефтопродуктите (Zeng, 2007). Трябва да се отбележи обаче, че чрез флотация не могат да се отстранят разтворените във водата органични замърсители.

Мембранно филтруване

Мембраните са микропорозни филми, със специфичен размер на порите, които селективно разделят течността и нейните компоненти. Мембранните процеси се класифицират в четири типа: микрофилтруване, ултрафилтруване, обратна осмоза и нанофилтруване (Igumppu, 2012). Порите на мембраните за микрофилтруването имат най-голям размер (0.1-3 μm) и служат за отделяне на суспендирани частици – най-фините частици от глини, водорасли, бактерии. При ултрафилтруването размера на порите е между 0.01 и 0.1 μm и могат да се отделят макромолекули, вируси. И двата процеса изискват сравнително малко повишение на налягането над

атмосферното и се използват като етапи, предшествващи обратната осмоза, нанофилтруването, електродиализата. При нанофилтруването се отделят многовалентни йони и не много малки молекули, а при обратната осмоза - дори едновалентни йони. Мембраните за обратна осмоза са конструирани така, че да пропускат само водни молекули, но те не могат да възпрепятстват преминаването на газове и други малки молекули. Ето защо пречистването на водата чрез обратна осмоза е най-ефективният метод и се използва за пречистване на морска вода (Technical assessment of produced water treatment technology, 2009).

Химични методи

Те се прилагат, за да се понижи концентрацията на разтворените вещества, които не се повлияват от използването на физичните методи. Освен съдържанието на нефтопродуктите и металите, се манипулират показателите COD (chemical oxygen demand) и BOD (biological oxygen demand), които косвено показват замърсяването на водата. Според процесът, който протича химичните методи могат да се разделят в няколко категории: утаяване, окисление, електрохимични и фотокаталитични процеси.

Утаяване.

Разработени са различни начини за утаяване на макрокомпонентите от отпадъчните води – например за утаяване на тежки метали са използвани Fe^{3+} йони и флокуланти за отстраняване на As и Hg (Frankiewicz, 2000). FMA е неорганичен смесено-метален (Fe, Mg, Al) полиядрен полимер, който е добър коагулант и ефективно отстранява разтворени вещества и нефтопродукти (Zhou, 2000).

Химично окисление

При този метод с помощта на силен окислител замърсителите от отпадъчните води се окисляват и отстраняват. Често използвани окислителите са озон, пероксид, перманганат, кислород, хлор и др. Степента на протичане на окислително-редукционния процес, а следователно и пречистването силно зависят от природата и дозата на окислителя, качеството на отпадъчната вода, времето за контакт между реагентите. Окислението може да се прилага за отстраняване на органични и някои неорганични вещества, като тези на желязото, мангана. Като следваща стъпка е възможно да се налага отделяне на утайката, образувана от окислените продукти след редокс процеса.

Окислението с водороден пероксид значително намалява съдържанието на разтворените органични вещества, както показват данните в (Wenhu, 2013). Изследвано е химичното окисление на отпадъчни води от газодобив чрез третиране с H_2O_2 , $Ca(ClO)_2$ и O_3 , и е намерено понижаване на параметъра COD (Shokrollahzadeh, 2012). Каталитично озониране на тежки въглеводороди от нефтени отпадъчни води върху активен въглен, нанесен върху манганов оксид води до разграждане на големите молекули до по-малки и до минерализирането им, което силно редуцира токсичността на водата (Chen, 2014).

Електрохимично и Фотокаталитично третиране

Редица изследвания разглеждат фотокаталитичното окисление на органични молекули в присъствие на полупроводници като TiO_2 , ZnO и облъчване с UV светлина. Този метод значително понижава концентрацията на много органични вещества и намалява COD стойностите на отпадъчните води (Bessa, 2001; Li, 2006).

Макар и по-рядко прилагани за нефтените отпадъчни води, електрохимичните техники също водят до успешно пречистване (Santos, 2006).

Биологични методи

При биологичните методи се използват аеробни и анаеробни микроорганизми за третиране на отпадъчните води. При биологичното окисление безвредни бактерии, гъби, водорасли превръщат разтворените органични вещества и амоняка във вода, въглероден диоксид, нитрати и нитрити (Palmer, 1981). Преобладаващият механизъм на премахване на въглеводородите от микроорганизмите е биоразграждането и биофлокуляцията. Активираните утайки имат свойството да адсорбират и задържат не само разтворените, но и неразтворените материали. Бактериите произвеждат повърхностно-активни вещества (биосърфактанти) и емулгатори, които увеличават локалната псевдо-разтворимост на въглеводородите и така подобряват преноса им към биоразграждащите бактерии. Биоразграждането на по-малки и линейни молекули, напр. алкани е по-лесно, отколкото на големи и сложни молекули. Някои по-трудно разградими молекули се задържат по микроорганизмите и така остават в утайката, която периодично се събира на специални депа, тъй като представлява опасен материал (Hommel, 1990). Подробно изследване сочи, че нафталенът не може да бъде биоразграден (Gallagher, 2001). За силно концентрирани отпадъчни води, аеробното разграждане може да бъде добра алтернатива.

Съществуват различни комбинации от споменатите методи и други техники за постигане на висока степен на почистване на нефтени отпадъчни води. Така например, El-Naas и съавтори развиват и тестват три-степенен метод, включващ електрокоагулация, биореактор и адсорбция с активен въглен за пречистване на отпадъчни води (El-Naas, 2014).

Третирането на отпадъчни води от нефтодобив чрез анаеробни процеси и микроелектролиза също е полезен подход за прилагане в практиката (Li, 2010).

Начини за оползотворяване

През последните години всички нефтодобивни и газодобивни компании по света се стремят към прилагане на изискването за „нулеви емисии“ в отпадъчните води, а също така се въвеждат нови и ефективни технологии за пречистване на отпадъчните води, за да могат те да се използват за индустриални нужди, гасене на пожари, за посрещане на нуждите на селското стопанство, особено в районите със засушаване – за напояване или за отглеждане на животни, или за други цели в бита (Daniel Arthur, 2005). Така например от 2014 година в Калифорния

една от най-големите нефтодобивни компании предоставят вода за напояване на страдащите от сушата селскостопански райони (Sommer, 2014).

Заклучение

В тази статия е направен преглед на произхода и състава на отпадъчни води от нефтодобив, представени са съвременни методи за третиране на отпадъчните води с цел постигане на законовите изискванията, допускащи изхвърляне на отпадъчните води във водните басейни, или използването им в промишлеността и бита.

Благодарност: Тази работа е подпомогната по проект „Изследване на химичния състав на отпадъчни води от нефтодобив и третирането им с цел намаляване на отрицателното въздействие върху околната среда“ по наредба 3 за научно-изследователска работа към Минно-геоложки университет.

Литература

- Балинов, В. 1980. *Физика на нефтения пласт*. С. Техника.
- Министерски съвет, 2000. Наредба 6/9.11.2000г. за емисионни норми за допустимото съдържание на вредни и опасни вещества в отпадъчните води, зауствани във водни обекти.
- Adewumi, M.A., J.E. Erb, R.W. Watson. 1992. Design considerations for a cost effective treatment of stripper oil well produced water, in: J.P. Ray, F.R. Engelhardt (Eds.), *Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions*, Plenum Publishing Corp., New York, pp. 511–523.
- Ahmad, A.L., S. Sumathi, B. H. Hameed. 2006. *Chem. Eng. J.* 118, 99–105.
- Ali, S.A., L.R. Henry, J.W. Darlington, J. Occapinti. 1998. *Oil Gas J.*, 96, 73–78.
- Al-Shamrani, A.A., A. Jamesa, X. Xiao. 2002. *Colloids Surf., A* 209, 15–26.
- AltelaRain™ System ARS-4000: New Patented Technology for Cleaning Produced Water On-Site*. Altela Information. 2007.
- Bakke T., J. Klungsøyr, St. Sanni. 2013. *Marine Environmental Research*. 92, 154-169.
- Becker, R.F.B. 2000. Produced and Process Water Recycling Using Two Highly Efficient Systems to Make Distilled Water, in: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Dallas, Texas, USA.
- Bessa, E., G. L. Sant'Anna Jr., M. Dezotti. 2001. *Appl. Cat. B: Environm.* 29, 125-134.
- Boysen, J.E., J. A. Harju, B. Shaw. 1999. The current status of commercial deployment of the freeze thaw evaporation treatment of produced water. In: *SPE/EPA Exploration and Production Environmental Conference*. Austin, TX, SPE 52700, 1–3.
- Boysen, J.E. 2007. The freeze-thaw/evaporation (FTE) process for produced water treatment, disposal and beneficial uses. In: *14th Annual International Petroleum Environmental Conference*, Houston, TX, 5–9.
- Carvalho, M.S., M.D. Clarisse, E.F. Lucas, C.C.R. Barbosa. 2002. *SPE International Petroleum Exhibition and Conference*, Abu Dhabi, UAE.
- Chen, Ch., L. Wei, X. Guo, Sh. Guo, G. Yan. 2014. *Fuel Proc. Tech.* 124, 165-173.

- Cong, L.N., Y. J. Liu, B. Hao. 2011. *Chem. Eng.* 1, 5–9.
- Dal Ferro, B., M. Smith, 2007. Global onshore and offshore water production. *Oil & Gas Review* OTC Edition.
- Daniel Arthur, J., B. G. Langhus, C. Patel. 2005. *Technical Summary of Oil & Gas Produced Water Treatment Technologies*. NETL.
- Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000.
- Doyle, D.H., F. Daniel, A.B. Brown. 1997. SPE Rocky Mountain Regional meeting held in Casper, Wyoming, USA.
- Doyle, D.H., A.B. Brown. 2000. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Dallas, Texas, USA.
- El-Naas, M. H., M. A. Alhaja, S. Al-Zuhair. 2014. *J. Environm. Chem. Eng.* 2, 56-62.
- Fakhru'l-Razi, A., A. Pendashteh, L. Ch. Abdullah, D. R. A. Biak, S. S. Madaeni, Z. Z. Abidin. 2009. *J. Hazardous Mat.* 170, 530-551.
- Frankiewicz, T.C., J. Gerlach, Removal of hydrocarbons, mercury and arsenic from oil-field produced water, US Patent No. 6,117,333 (2000).
- Gäfvart, T., I. Færevik, A.L. Rudjord. 2006. *Radioact. Environ.* 8, 193-205.
- Gallagher, J.R. 2001. Anaerobic Biological Treatment Of Produced Water. (FC--26-98FT40320-23) United States.
- Grigson S.J.W., A. Wilkinson, P. Johnson, C.F. Moffat, A.D. McIntosh. 2000. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 14, 2210–2219.
- Hamia, M.L., M. A. Al-Hashimi, M. M. Al-Doori. 2007. *Desalination* 216, 116–122.
- Hansen, B.R., S.H. Davies. 1994. *Chem. Eng. Res. Des.*, 72, 176–188.
- Heins, W., D. Peterson. 2005. *J. Can. Petrol. Technol.* 44, 26–30.
- Henderson S.B., S.J.W. Grigson, P. Johnson, B.D. Roddie. 1999. *Mar. Pollut. Bull.*, 38, 1141–1151.
- Hommel, R.K. 1990. *Biodegradation* 1, 107–119.
- Igunnu, E. T., G. Z. Chen. 2012. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 1-21. doi: 10.1093/ijlct/cts049.
- Janks, J.S., F. Cadena. 1992. *Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions*, Plenum Publishing Corp., New York, 473–488.
- Johnson B.M., L.E. Kanagy, J.H. Rodgers Jr., J.W. Castle. 2008. *Water Air Soil Pollut.*, 191, 33–54.
- Lefebvre, O., R. Moletta. 2006. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review, *Water Res.*, 40, 3671–3682.
- Li, G., T. An, J. Chen, G. Sheng, J. Fu, F. Chen, S. Zhang, H. Zhao. 2006. *J. Hazard. Mater.* B138, 392–400.
- Li, G., Sh. Guo, F. Li. 2010. *J. Environm. Sci.* 22(12) 1875–1882.
- OSPAR Commission. 2008. Discharges, spills and emissions from offshore oil and gas installations.
- OSPAR Commission. 2015. Annual report 2014/2015.
- Painmanakul, P., P. Sastaravet, S. Lersjintanakarn, S. Khaothiar. 2010. *Chem. Eng. Res. Des.* 88, 693–702.
- Palmer, L.L., A.H. Beyer, J. Stock. 1981. *J. Petrol. Technol.* 8308-PA, 1136–1140.
- Plebon, M.J., M. Saad, S. Fraser. 2005. Further Advances in Produced Water De-oiling Utilizing a Technology that Removes and Recovers Dispersed Oil in Produced Water 2 micron and Larger, <http://www.ipec.utulsa.edu/Conf2005/Papers/PlebonFurtherAdvances.pdf>
- Santos, M.R.G., M.O.F. Goulart, J. Tonholo, C. L.P.S. Zanta. 2006. *Chemosphere*, 64, 393-399.
- Shokrollahzadeh, S., F. Golmohammad, N. Naseri, H. Shokouhi, M. Arman-mehr. 2012. *Procedia Eng.* 42, 942-947.
- Sommer, L., 2014. KQED Science; <http://ww2.kqed.org/science/2014/03/31/how-water-and-oil-mix-in-california/>
- Sommer, L., 2014. KQED Science; <http://ww2.kqed.org/science/2014/04/07/california-farmers-look-to-oil-industry-for-water/>
- Technical assessment of produced water treatment technology. 2009. Colorado school of mining. USA. USEPA, <http://www.epa.gov>.
- Wang, T., 2007. *Oil-Gasfield Surf. Eng.* 26, 26–27.
- Wenhu, Zh., W. Dejin, F. Ruoyu, L. Feng. 2013. *Arabian J. Chem.*; doi:10.1016/j.arabjc.2013.08.022
- Yu, L., M. Han, F. He. 2013. *Arabian Journal of Chemistry*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.020>.
- Zeng, Y.B., C. Z. Yang, J. D. Zhang, W. H. Pu. 2007. *J. Hazard. Mater.* 147, 991–996.
- Zhou, F.S., M.F. Zhao, W.X. Ni, Y.S. Dang, C.S. Pu, F.J. Lu. 2000. *Oilfield Chem.* 17, 256–259.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. "Химия".

НАНОРАЗМЕРНИ ЧАСТИЦИ ОТЛОЖЕНИ ВЪРХУ АРАМИДНИ ВЛАКНА

Петя Генчева

Минно-геоложки университет „Св. Ив. Рилски“, София 1700, Студентки град, p.gench@gmail.com

РЕЗЮМЕ. Изследвана е негорима тъкан на основата на арамид, подходяща за защитна екипировка на работещите в минно-добивното дело. Системата от арамидни влакна е подходяща защита при високи температури, разтопен метал и механични натоварвания. Апретурната обработка с нано-размерен силициев диоксид се прилага с цел подобряване на физико-механичните характеристики на тъканта. Направено е изпитване за здравина съгласно методика към стандарт БДС EU ISO 13934 1: 2013. Сканираща електронна микроскопия, установява наличие на отложени нано размерни силициеви частици върху арамидните влакна.

Ключови думи: наноемулсии, силициев диоксид, арамидни влакна

NANOSIZED PARTICLES APPLY TO ARAMID FIBERS

Petia Gencheva

University of Mining and Geology, Sofia 1700, Student Town, Bulgaria, p.gench@gmail.com

ABSTRACT. Examined non-flammable fabrics based on aramid suitable protective equipment for workers in the mining case. The system of aramid fibers is adequate protection at high temperatures, molten metal and mechanical loads. Finish treatment with the nano-emulsion based on silicon dioxide is applied in order to improve the physical and mechanical characteristics of the fabric. Testing is made for incombustibility, and strength is performed according to BDS EU ISO 13934 1: 2013. Scanning electron microscopy, detected nano-sized silicon particles on aramid fibers.

Keywords: nanoemulsions, silica, aramid fibers

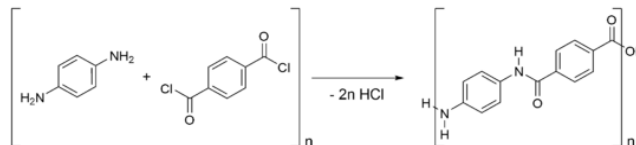
Въведение

Необходимостта от олекотени, качествени дрехи и екипировка с добри защитни и експлоатационни свойства за работещите в миннодобивната индустрия, налага въвеждането на високотехнологични науки каквито са нанотехнологиите (Vissokov, 2003). Чрез управление на материята на нанониво могат да се модифицират и създадат нови свойства (Slavova, A., и др. 2009).

Внедряването на нанотехнологиите е с цел да се подобрят показатели като механичната здравина, устойчивост на изтриване, стареене, химични реагенти, водоустойчивост, парапропускливост, негоримост и др. Материал подходящ за изработване на олекотени защитни облекла е тъкан на основата на арамидни влакна с тривиалното название (Kevlar). Kevlar е синтезиран е от разтвор на мономерите 1,4-фенилен-диамин (пара-фенилдиамин) и терефталойл хлорид фиг. 1.

Открит е по случайност в лабораторията на фирмата „DuPont“ от американска химичка от полски произход Стефани Кволек през 1964-65 г. Постепенно, технологията на производство на кевлар търпи развитие през 1965 г., а в началото на 1970 г. започва търговското производство на

материала. Той е патентован през 1974 г. и понастоящем има много широко приложение в различни сфери.



Фиг. 1. Kevlar синтезиран в разтвор от мономерите 1,4-фенилен-диамин (пара-фенилдиамин) и терефталойл хлорид.

Финишната обработка на текстилните материали позволява придаване на нови свойства на материята в последния стадии на обработване. Импрегнирането на различни тъкани и нетъкани текстилни структури, при което се използват различни свързващи вещества за производство на материали с различни характеристики. Съвременната химическа промишленост предлага широка гама от продукти за свързване - фенолформалдехидни, меламинаформалдехидни, епоксидни, каучукови и други еластомери, осигуряващи добра адхезия и здравина. Те могат да бъдат както реактопласти, така и термопласти.

Техническите характеристики на композиционните материали се определят, освен от текстилната съставляваща, но

до голяма степен и от свързващото вещество. В повечето случай това е смес от полимерни продукти и смоли, осигуряващи специфични свойства, като динамична остатъчна деформация, здравина, гъвкавост, балистична устойчивост и т.н. в зависимост от предявените изисквания към крайния продукт.

В настоящия труд е използвана материя на основата на арамидни влакна, която е импрегнирана с разтвор на поливинил алкохол и наноразмерни частици от силициев диоксид. Свърхмалкият размер на частиците и омрежаващата способност на импрегниращия материал водят до уякчаване на текстила и прецизно внедряване на наочастиците в арамидната матрица.

Резултати и обсъждане

Обработване на арамидна тъкан с наноемулсия

Използваната арамидна тъкан тип "Style 363", с площ на маса 180 g/m², здравина на нишка 200 cN/tex, гъстина 120/120 нишки/см. Материята е импрегнирана с два различни по състав разтвора, с цел да се проследи влиянието върху здравината и промяната на теглото.

Образците са разделени в две групи, като едната е обработена с 10 % воден разтвор на поливинил алкохол (PVA) и 10 мас. ч. % CH₃COOH, с цел ацетилиране на поливинил алкохола. Втората група проби са обработени с разтвори на 10 мас. ч. % воден разтвор на поливинил алкохол (PVA) и 10 мас. ч. % CH₃COOH и 1g SiO₂, с размер на частиците Dpart=18nm Scn=210m²/g.

Добавянето на ледена оцетна киселина е с цел подпомагане на омрежаването и придаване на еластичност на материята. Приготвените разтвори се нанасят на повърхността на образци от тъканта "Style 363", по метода на класическата мокра апретура. Течността и наличните в един от разтворите наноразмерни частици проникват, между влакната и успява да изпълни микрокухините на материята, изсушаването е при стайна температура.

Изпитване за здравината

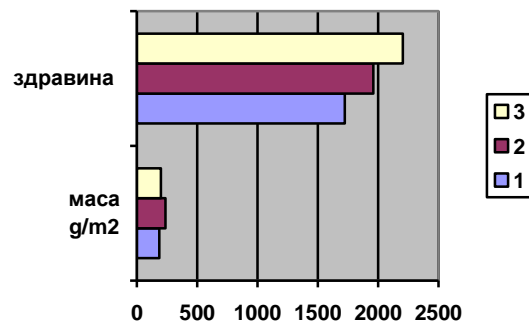
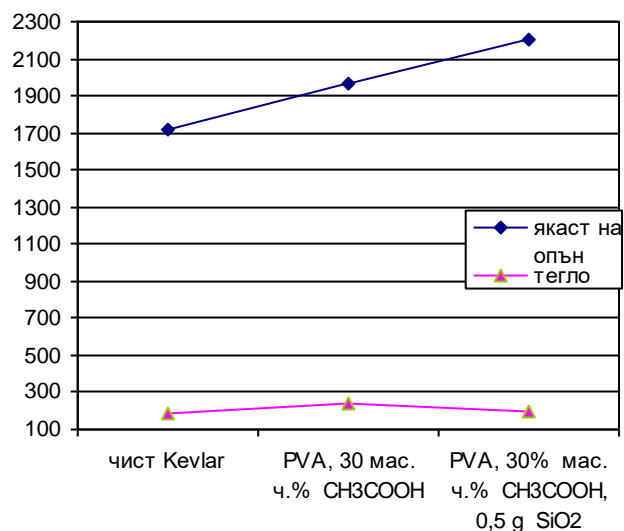
Механичните изпитвания за сила и разтегливост при опън (по основа и вътък) бяха проведени чрез динамометър WPM „Шопер“, в съответствие утвърдена методика към стандарт БДС EN ISO 13934-1. "Текстил. Свойства при опън на платове. Част 1: Определяне на максималната сила и разтегливост при максимална сила чрез използване на STRIP метод", а измерване на масата е съгласно БДС EN 12127 "Текстил. Платове. Определяне масата на единица площ, чрез използване на малки проби". Резултатите от изпитванията за описани в Таблица 1,

Таблица 1

Физико-механични и показатели на арамидните материали

Номер на изследването	Варианти композиционни материали	Якост на опън, [N]	Маса, [g/m ²]
1	Чист Kevlar	1723	187,5
2	PVA, 10 мас. ч.% CH ₃ COOH	1961	238
3	PVA, 10% мас. ч.% CH ₃ COOH, 0,5 g SiO ₂	2206	199

Графичната закономерност между здравината и масата на изпитваните образци е предствена на фигура 2.



Фиг. 2. Графично представяне на зависимостта на силата при опън (N) от теглата на арамидни влакна, обработени с различни по състав разтвори.

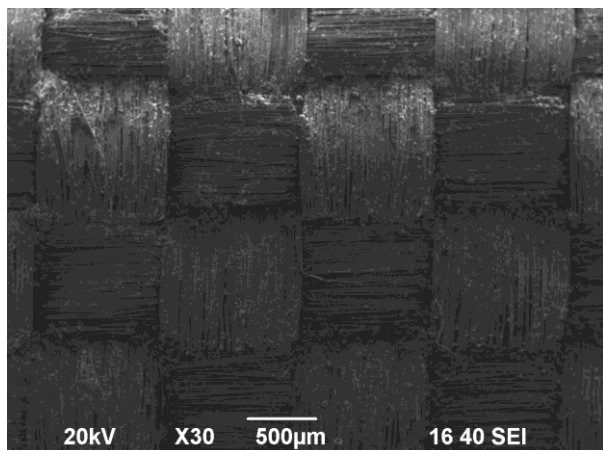
Физико-механичните изпитвания доказват, че импрегнирането на кевлара с двата разтвора, повишава здравината на материята, като материята обработена с наноразмерни силициеви частици е с най-висока здравина и същевременно се наблюдава понижаване на масата.

Изпитвания за паропропускливост

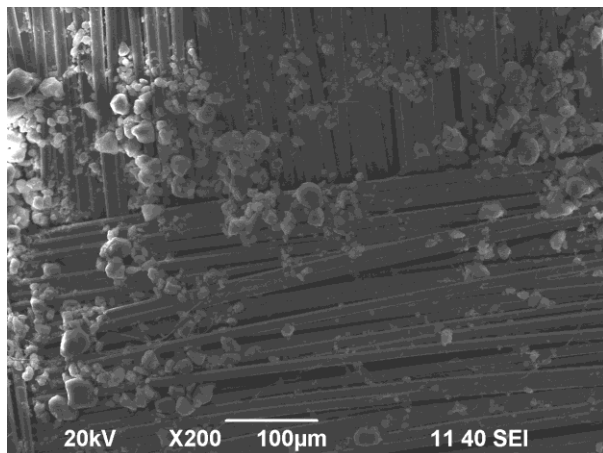
Паропропускливостта се изпитва съгласно утвърдена методика за изпитване по стандарт БДС 6783 т.8. "Кожа изкуствена на текстилна основа." Отчетените стойности за необработен Kevlar изследван за паропропускливост е $p=7,8\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$, Kevlar обработен с 10 % разтвор на поливинил алкохол 10 ml CH_3COOH и 1g SiO_2 отчетената стойност за паропропускливостта е $p=3,3\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$.

Морфологията и елементния състав

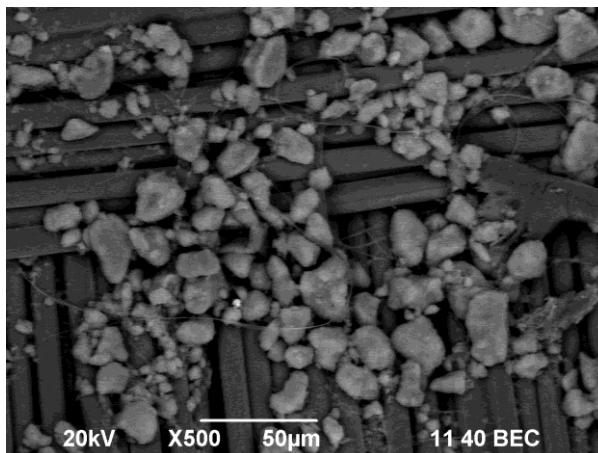
Морфологията и елементния състав на образците третирани с нано емулсия са изследвани с помощта на сканираща електронна микроскопия и рентенов енергийно-дисперсивен елементен анализ (сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM 6390 и INCA Oxford твърдотелен детектор за характеристично рентгеново лъчение). Използвани са изображения получени във вторични електрони (морфология на отложените частици и дебелина на нишките). На фиг.3 е представено изображение в обратно разсеяни електрони, което е полуколичествен анализ, на който отложените частици се виждат като по-светли обекти. Наблюдава се високо съдържание на въглерод (C), уловени са и известни количества кислород, азот и значителни количества силици. Така детектираните елементи доказват отложени нано частици на повърхността на арамидните влакна.



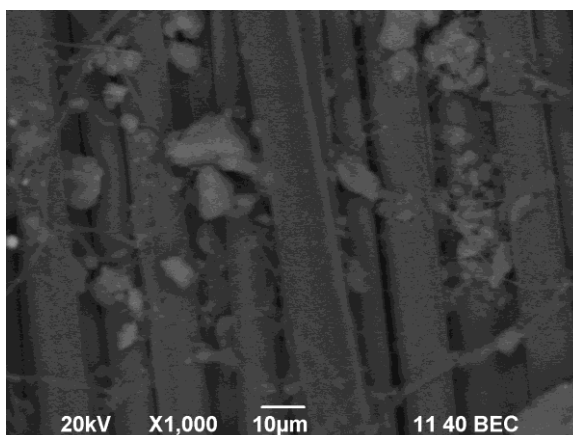
Фиг. 3. Сканираща електронна микроскопия на образец от Kevlar с отложен частици от SiO_2 при увеличение $\times 30$ и $500\ \mu\text{m}$



Фиг. 4. Сканираща електронна микроскопия на образец от Kevlar с отложен върху него нано размерни частици от SiO_2 при увеличение $\times 200$ и $100\ \mu\text{m}$



Фиг. 5. Сканираща електронна микроскопия на образец от Kevlar с отложен върху него нано размерни частици от SiO_2 при увеличение $\times 500$ и $50\ \mu\text{m}$



Фиг. 6. Сканираща електронна микроскопия на образец от Kevlar с отложен върху него нано размерни частици от SiO_2 при увеличение $\times 1000$ и $10\ \mu\text{m}$

На фигури 3,4,5 и 6 ясно се виждат (като светли обекти) отложени в клъстелни групи силициеви частици, омержени от импрегниращия разтвор. Наблюдава се промяна в морфологията на влакната, като импрегнираната тъкан е с изразена плътност и гладкост на влакната в сравнение с необработената материя, което доказва образуването на непрекъснат филм, проникнал в микропукнатините на арамидните влакна.

Изводи

В резултат на проведените експерименти и получени резултати, могат да се направят следните изводи:

- Нанасянето на покритие от поливинил алкохол образува устойчив филм върху арамидните влакна, което е свързано с изглаждане на структурата, чрез изпълване на микропукнатините на материята, същевременно материята придобива повишена здравина в сравнение с необработения материал.

- Импрегнирането на арамидната тъкан с разтвор на поливинил алкохол съдържащ наноразмерен силициев диоксид повишава с приблизително 20% здравината на материята,

като същевременно се понижава теглото, което спомага за цялостно олекотяване на защитното облекло.

- Проведените изпитвания за паропропускливост, доказват, че импрегнирания материал притежава сравнително добра дишаемост и паропропускливост в сравнение с необработения кевлар.

Така импрегнираната кевларена матрица е подходяща за конструиране на защитна екипировка на работещите в минна подложени на върхови натоварвания.

Литература

Vissokov, G., Nanoscience and nanotechnology research directions in Chemical Industries, Bulgarian Chemistry and Industry, 2003, 74, 1, p. 1-14.

Slavova, A., Chr. Karagyozov, J. Ulrich, B. Bogdanov, 2009, Synthesis of Nano-sized Nickel Particles in Reverse Microemulsion System, and Their Use for Preparation of Partially Nano-structured Catalyst Systems, International Review of Chemical Engineering, 1, 4, p. 324 -328.

<http://www.dupont.com/products-and-services/fabrics-fibers-nonwovens/fibers/brands/kevlar.html>

Статията е препоръчана за публикуване от кат. "Химия".

ЦЕМЕНТНЫЙ ЗАВОД БУДУЩЕГО

Методи Златев, Петер Гротйохан

HAYER NIAGARA GmbH

РЕЗЮМЕ. HAYER NIAGARA – сильный партнер в технологии обогащения.

Основная компетенция HAYER NIAGARA GmbH находят решения в области сортировки, промывки и окомкования. Для этого мы предлагаем комплексные решения, которые объединяют и реализовывать индивидуальные запросы клиентов.

Ассортимент продукции HAYER NIAGARA GmbH является цепной процесс в области добычи полезных ископаемых, промышленных минералов, химических веществ, строительных материалов и рециркуляции промышленности во внимание.

В настоящее время ассортимент продукции "технологии переработки" варьируется от индивидуального решения с одной машиной, по конфигурации системы под ключ к передаче сложных систем. В сотрудничестве с нашими клиентами и с ведущими инженеринговыми фирмами и датчики процесса, мы разрабатываем устойчивые решения для полного удовлетворения наших клиентов.

CEMENT WERK DER ZUKUNFT

Metodi Zlatev, Petar Grotjohann

HAYER NIAGARA GmbH

ABSTRACT: HAYER NIAGARA - Ihr starker Partner in der Aufbereitungstechnik.

Die Kernkompetenz der HAYER NIAGARA GmbH sind die Lösungsfindung in den Bereichen Sieben, Waschen und Pelletieren. Hierfür bieten wir Gesamtlösungen, die individuelle Kundenwünsche integrieren und realisieren.

Das Produktprogramm von der HAYER NIAGARA GmbH trägt der Prozesskette in den Bereichen Mining-, Industriemineralien, Chemie-, sowie Baustoff- und Recycling- Industrie Rechnung.

Das aktuelle Angebotsspektrum der „Aufbereitungstechnik“ reicht von der Individuallösung mit Einzelmaschinen, über Systemkonfigurationen bis zur schlüsselfertigen Übergabe komplexer Anlagen. In Zusammenarbeit mit unseren Kunden oder auch mit führenden Engineeringfirmen und Verfahrensgebern entwickeln wir nachhaltige Lösungen zu vollsten Zufriedenheit unseren Kunden.

Технологические исследования в цементном производстве прежде всего ориентированы на следующие показатели:

- Сокращение потребления энергии при производстве цемента
- Оптимизацию качества и однородности производимого цемента
- Минимизацию выбросов в процессе производства цемента [1], [2].

Прошлый опыт доказывает, что производство и сбыт цемента может быть сильно зависим от региональных и конъюнктурных колебаний. Чтобы компенсировать последствия этих влияний машиностроительный завод HAYER NIAGARA GmbH г. Мюнстр специалист в горном оборудовании ставит своей целью с девизом „Цементный завод будущего“ следующие задачи:

- Повышение эффективности использования ресурсов и их хранения
- Расширение ассортимента за счет установки дополнительного обогатительного оборудования в границах или непосредственной близости от цементного завода.

Для решения этих задач требуется анализ пути преобразования исходного сырья известняка в цемент в процессе производства.

В рамках этого анализа будут указываться новые сегменты производства, а также номенклатура продукции HAYER NIAGARA GmbH.

На Рис.1 исходный материал для производства цемента, смесь известняка (прим. 70...80 М.-%) и глины /мергеля (прим. 20...30 М.-%), которая присутствует во многих месторождениях цементного сырья в естественном состоянии [2]. В зависимости от химического состава месторождений применяются корректирующие материалы (например железная руда или песок). После горной добычи буровзрывным или эксковаторным способом следует транспортировка на щебеночный завод, где горная масса предварительно измельчается (например ударно-отражательной или молотковой дробилкой) и подвергается шихтовке (приготовление равномерной смеси). Затем проводится тонкое измельчение смеси в валковых или шаровых мельницах до сырьевой муки. Сырьевая мука раскисляется (нейтрализуется) в клинкерной установке, CaCO_3 распадается на два компонента CaO und CO_2 .

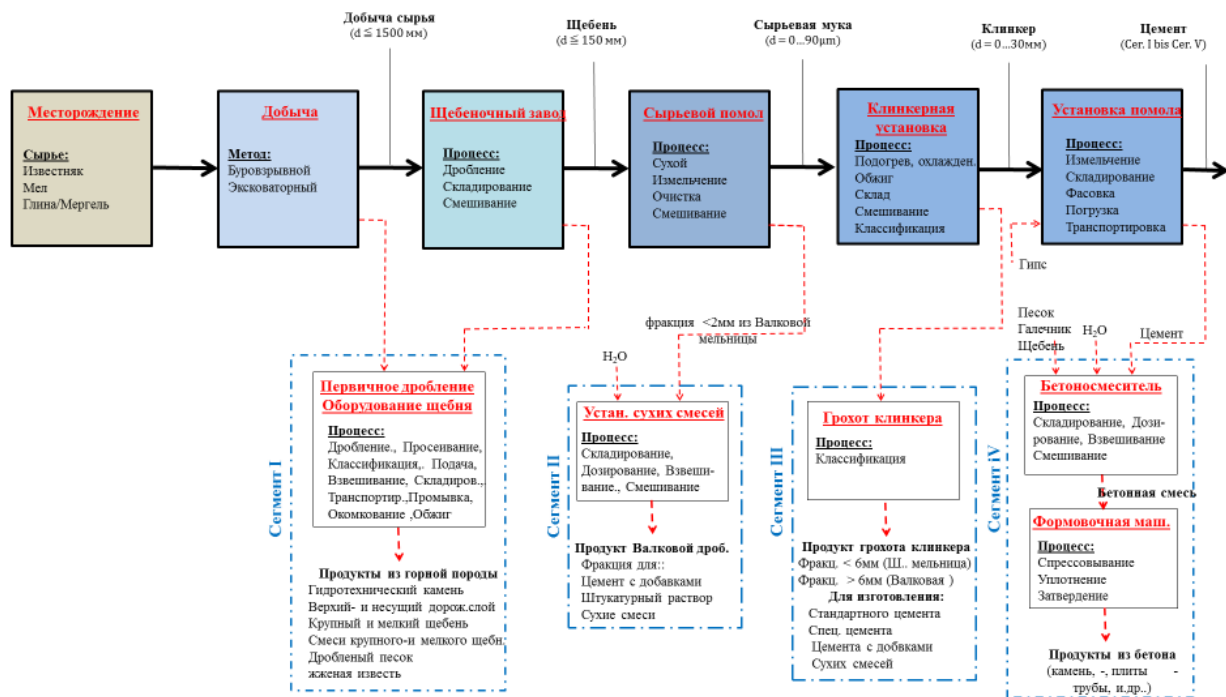


Рис. 1. Упрощенная схема производства цемента с сегментами производства

Затем происходит обжиг прим. при температуре 1450 °C в вращающейся печи для спекания. В результате цементный клинкер после охлаждения измельчают в цехе помола с добавлением носителей сульфата (например гипса) на различную (качество цемента) степень измельчения. Готовый цемент отгружается потребителям из силоса, в мешках судами, железной дорогой или дорожным грузовым транспортом. Главными потребителями цемента является промышленность товарного бетона (прим. 52%) и производители бетонных элементов (прим. 26%). Таким образом можно утверждать, что процесс производства цемента всегда связан с наличием соответствующего источника сырья.

Осадочные породы «известняка» считаются самым распространенным типом горных пород, которые не только необходимы в цементной промышленности, но также являются важным сырьем в строительной индустрии, сельском хозяйстве, управления водными ресурсами, а также в производстве стали, стекла, удобрений и целлюлозно-бумажной промышленности.

В настоящее время продукты месторождений известняка добываются и продаются горными предприятиями (например щебеночными заводами).

Для того, чтобы улучшить эффективность разработки месторождений необходимо более интенсивно использовать минеральное сырье цементных заводов.

Особенно в фокусе внимания избыточные производственные мощности месторождений сырья цементных заводов, но также встречаются участки месторождения, которые из-за примесей или с сильным отклонением по химическому составу не подходят для производства цемента.

В обоих случаях часть породы при первичной или вторичной стадии дробления могут быть использованы для производства различных продуктов крупного или мелкого щебня. (см. Рис 1, I).

В поисках решения можно прибегнуть снова к опыту HAVER NIAGARA GmbH, завод горного оборудования разработывает индивидуальные решения для своих клиентов из области цементной-, минеральной-, химической-, пищевой-, кормовой-, а также сырьевой промышленности.

Основные направления производства HAVER NIAGARA: отдельные машины, частичная – или комплексы с оборудованием для процессов просеивания, промывки, агломерации и транспортировки в соответствии с пожеланиями заказчика. Проектирование, конструирование, производство, ввод в эксплуатацию и длительный контроль, чтобы клиент имел возможность достигнуть максимальной эффективности и надежности в выполнении поставленных производственных задач обогащения минерального сырья. (см. Табл. 1). Ниже приведены некоторые проекты, которые HAVER NIAGARA реализовал для своих заказчиков в последние годы.

В период 2012/13 в карьере твердых горных пород местности Kleinhammer (Sauerland) спроектирован и построен новый дробильный комплекс с интегрированным производством блочного камня для гидротехнических сооружений [4].

В комплект поставки наряду с первичным дроблением и производством камня для гидротехнических сооружений входит подъемно-транспортная техника, промежуточный бункер, сило пылеудаления. Проводилось планирование капитальных сооружений и общая сборка.

Примером гибкого производства служит оборудование подготовки камня для гидротехнических сооружений. При необходимости на комплексе можно одновременно или в отдельности сортировать по весовым классам 4..40 кг и 10..60 кг двумя тяжелыми грохотами Тип – NIAGARA (см. Рис. 3)

Таблица. 1:
Область компетенции HAVER NIAGARA GmbH Münster [8]

Группа производств	Главный- и вспомогательный процесс				Инженерные разработки	
	Просеивание	Промывка	Окомкование	Подача	Производство пром.оборудов.*	Инжиниринг** Сервис***
Сырье	X	X	X	X	X	X
Цемент	X	X	X	X		
Строительные материалы, полезные ископаемые	X	X	X	X	X	X
Химические материалы (Производство удобрений)	X		X	X		
Пищевая - и кормовая	X		X	X		

объяснение:

* Дробление- и установки для грохочения, промывочные установки, установки окомкования

** технико-экономическое обоснование

*** Сервис запасных частей, Обучение, Инспекция- и сервисное обслуживание, оптимизация оборудования, промывка- и ситовый анализ, защита от износа.



3D Проектное изображение



Реализованное

Рис. 2. Постройка всего комплекса с оборудованием и производством камня для гидротехнических сооружений.

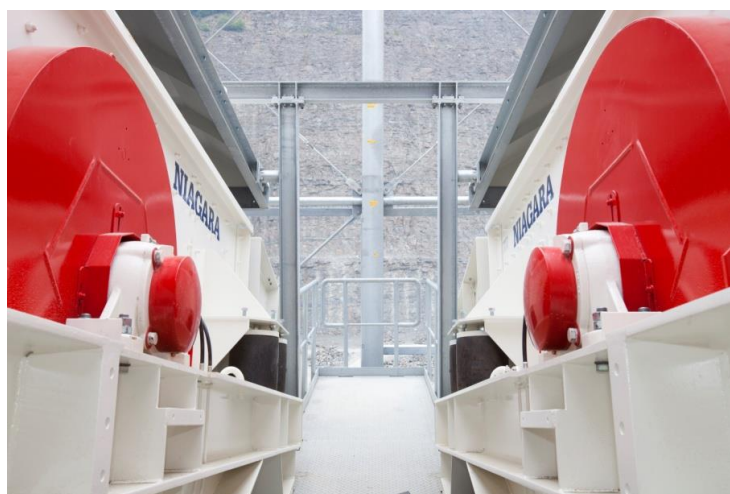


Рис. 3. Грохота с эксцентриситетом приводного вала Тип NIAGARA DS 1600x5000

Период реализации проекта от начала до ввода в эксплуатацию занял всего около 12 месяцев.

Более подробную информацию о проекте можно найти на Рис. 4.

Договор поставки еще большего проекта этого же заказчика был заключен летом 2015 г.

Другой большой областью применения осадочных пород известняка является производство негашеной извести. Негашенная известь (кальцинированный известняк (CaO) представляет собой порошок, который получается путем обжига известняка при температуре 800 °С. При добавлении воды кальцинированная известь вступает в химическую реакцию с выделением сильного тепла и переходит в гидратную известь (гашеная известь Ca(OH)₂). Гашенная известь используется в различных отраслях промышленности. Так например в строительной отрасли в качестве добавки для изготовления сухих строительных

смесей, производстве известковых удобрений (тук) или в качестве флюсовых добавок в сталелитейной промышленности для десульфуризации доменного чугуна.

Гашенная известь может также быть использована, как альтернатива известняку в десульфуризации дымовых газов тепловых электростанций [1], [2], [3].

В 2009/10 годах в области Graz построен щебеночный завод Peggau, Wietersdorfer & Peggauer Zementwerke GmbH с приемом в эксплуатацию износостойкой, энергоэффективной и ресурсо-экономичной промывочной системы высокого давления, обеспечивающей высококачественными фракциями известняка дальнейшие процессы обогащения [7].

Для промывки загрязненного сырья Поз.5 была применена установка высокого давления, которая потребляет только 1,5 м³ воды на тонну от загружаемого материала с очень хорошими результатами очистки.

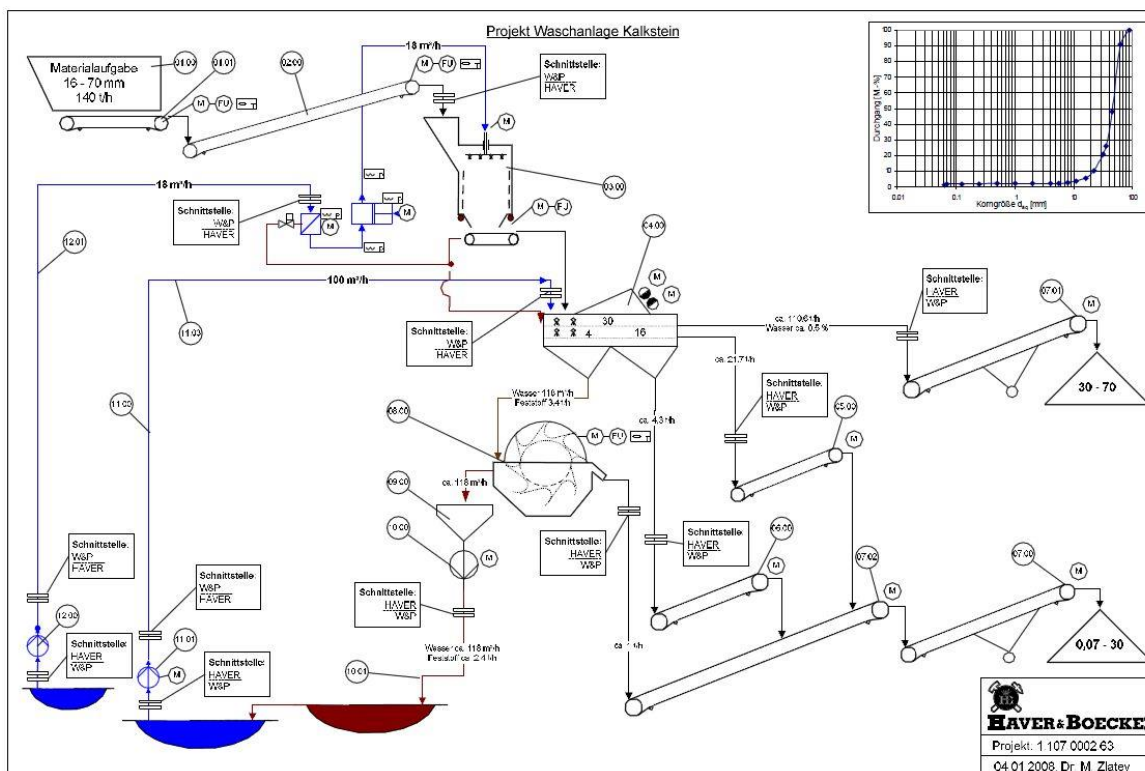


Рис. 4. Технологическая схема обогатительного оборудования

Продолжительность подачи материала в промывочную камеру (4) составляет приблизительно 3-8 сек. Вывод материала из мощней камеры происходит через регулируемую скорость протяжки ленты (5). При изменении скорости движения ленты изменяется время воздействия на прочность связей в материале (рассматривается: вид связи, тип и –монолитность) между ценным материалом и нежелательной примесью, таким образом регулируется качество промывки. Это позволяет гибко реагировать на колебания физико-механических свойств сырья на различных участках месторождения и за время работы предприятия достигнуть равномерного эффекта очистки. В дополнение к обогатительной установке высокого давления применяется промывочный грохот мокрой классификация для получения фракций 0/5, 5/30 и 30/70.

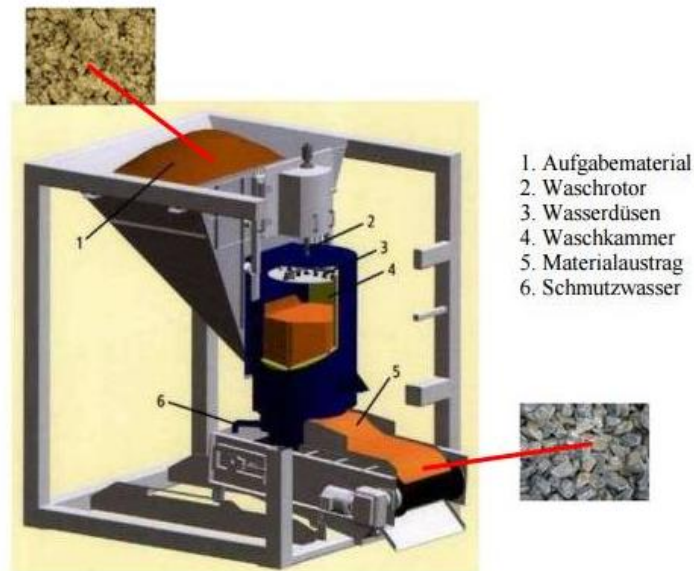
После промывки крупная фракция 30/70 загружается в известьобжигательную печь (обожженная известь), а мелкая используется для изготовления сухих смесей. И использованную для процесса промывки воду осветляют в водо-очистительной установке и подают снова в замкнутый цикл очистки материала. При этом преслованная глина в качестве корректирующего материала используется в производстве клинкера. При создании «Цементного завода будущего» применение валково-тарельчатой мельницы получило в последние годы дальнейшее развитие в одном из важнейших аспектов [5], [6]. До сих пор для производства сырьевой муки применяются обычного типа валково-тарельчатые мельницы с интегрированным циклоном-сепаратором для готового продукта, где допустимое количество тонкой фракции

может быть отрегулировано через изменение частоты вращения циклона-сепаратора. Современные валково-тарельчатые мельницы имеют специальную установку для транспортировки (выноса) крупной фракции ($-0/2\text{мм}$) после сепаратора находящимся внутри мельницы.

Известковая мелочь, например с зерном $0,1/1,2\text{мм}$ является идеальным исходным материалом для дальнейшей обработки мелких фракций песка, как например для изготовления цемента с добавками или для приготовления штукатурки и сухих смесей. Рис. 6 Показана схема оборудования для обогащения мелочи.

После мельницы помола сырьевой муки мелочь известняка удаляется сепаратором (удаление тонких пылевидных частиц $<0,09\text{мм}$ из потока материала) и направляется на грохота тонкой классификации для разделения на фракции.

Зерна $d < 2\text{ мм}$ могут быть использованы для десульфуризации дымовых газов, например в виде сухих смесей, добавок к цементу.



1. Aufgabematerial
2. Waschröter
3. Wasserdüsen
4. Waschkammer
5. Materialaustrag
6. Schmutzwasser

Рис. 5. Принципиальная схема Hydro-Clean

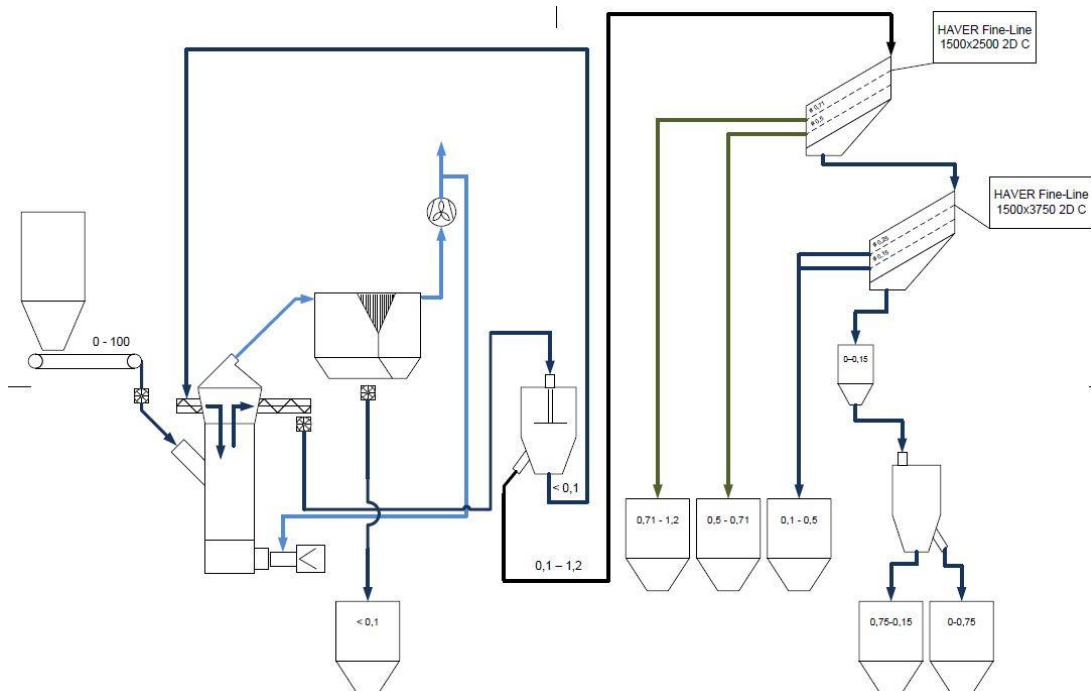


Рис. 6. Схема оборудования для обогащения мелкого зерна



Рис. 7. Грохота тонкой класификации „HAVER-FINE-LINE HD 1850 x 3750“

Практическое применение показало, что при использовании HAVER-FINE-LINE грохотов (рис.7) и рассева мелкой фракции известняка с высокой пропускной способностью достигается хорошее качество границ разделения для производства продуктов сухих смесей (см. Рис.1, II).

Одной из главных задач в дороге к «Цементному заводу будущего» является разработка „Просеивание клинкера для раздельного измельчения“ (см. Рис. 1, III). Отправной точкой размышлений была проблема образования мелкого клинкера из-за быстрого охлаждения раскаленных конкре-

ций клинкера (1450 °C) после выхода из вращающейся трубчатой печи и выпуск в последовательно подключенный колосниковый холодильник (охлаждение прим. до 100 °C) [8]. Известно, что скорость охлаждения клинкера влияет на условия кристаллизации и стеклообразной фазы в клинкере и следовательно позже влияет на гидравлические свойства цемента к застыванию. Охлажденный клинкер перегружается транспортером в клинкерный склад. В процессе охлаждения и транспортировки получается доля мелкого клинкера < 5 мм до 30%.

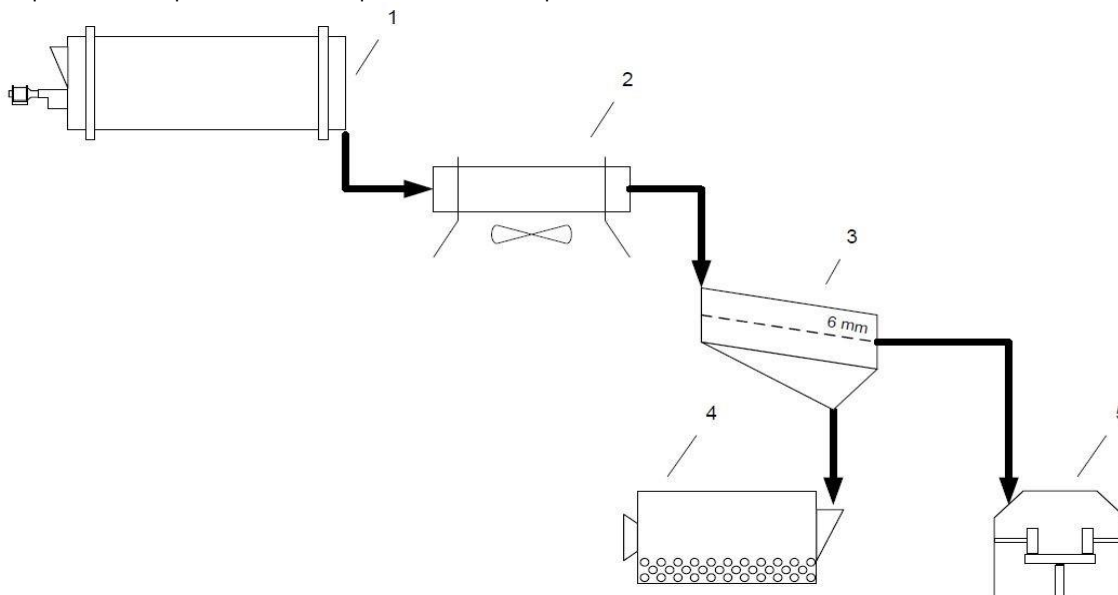


Рис. 8: Принципиальная схема просеивания клинкера с последующим раздельным измельчением.

1 Печь / Kiln; 2 Клинкерный холодильник / Clinker Cooler; 3 Грохот / Screening Machine; 4 Шаровая мельница / Ball Mill; 5 Валково-тарельчатая мельница / Vertical Mill

На протяжении многих лет для измельчения клинкера применялись хорошо зарекомендовавшие себя шаровые мельницы.

Высокую энергетическую потребность таких мельниц можно было бы снизить через комбинированное измельчение с валковыми прессами высокого давления.

Тем не менее современная тенденция идет к одноступенчатому измельчению с вертикальными-, горизонтальными мельницами и валковыми прессами высокого давления.

По сравнению с шаровыми мельницами экономия потребления энергии прим. до 40%.

Эти мельницы подходят для изготовления стандартного цемента.

Специальные сорта цемента с оптимальной гранулометрией получаются, как и прежде в шаровых мельницах.

На основании этих и других рыночных специфических причин можно предположить, что и в дальнейшем будут применяться в равной мере шаровые – и валковые мельницы для измельчения клинкера.

Поэтому исходя из рассмотрения энергетической экономии имеет смысл различные фракции клинкера разделять и измельчать в мельницах.

Как показано на Рис.8, лучше всего происходит классификация клинкера с качественной границей разделения

грубой и тонкой фракции на грохотах NIAGARA. (см. Рис. 9).

Что касается энергетических преимуществ, то в этом случае грубая фракция измельчается в валковой мельнице, а мелкая фракция в шаровой мельнице.

В итоге этого процесса произойдет повышение специфической пропускной способности при одновременном улучшении энергетической эффективности в процессе измельчения.

Применением отдельного измельчения можно достигнуть экономии энергии до 10%.

Дальнейшие преимущества это спокойная работа и низкий износ на валково-тарельчатой мельнице.



Рис. 9: HAVER NIAGARA грохот клинкера MD 2000x6000 – 2 Деки

Новые инновационные решения открывают возможность и позволяют цементному заводу гибко реагировать на будущее изменения спроса на рынке стандартного-, специального-, с добавками и других сортов цемента, а также сухих смесей. В заключение следует добавить, что сильная связь между цементными и бетонными заводами взаимовыгодна (см. Рис. 1, I и IV).

Организация производства бетона и переработка на прилегающей территории цементного завода может существенно снизить складские и транспортные затраты, а близость на местности цементного завода позволило бы за счет многообразия продуктов значительно увеличить региональный сбыт.

Литература

- [1] ZKG-Handbuch Zementanlagenbau 2013/2014 – Leitfaden für Einsteiger in die Zementindustrie. Bauverlag BV GmbH, Gütersloh, 2013.
- [2] Verfahrenstechnik der Zementherstellung. VDZ-Tätigkeitsbericht 2005 – 2007.

- [3] Zementrohstoffe in Deutschland - Geologie, Massenbilanz, Fallbeispiele. Bundesverband der Deutschen Zementindustrie e.V.; Verein Deutscher Zementwerke e.V. – Düsseldorf: Verlag Bau + Technik, 2002
- [4] Vorbereitungsanlage und Wasserbausteinbereitung im Sauerland. AT Mineral Processing 05/2015, S. 20-21.
- [5] Jung, O.; Kraft, B.: Hochleistungssichter für MPS-Walzenschüsselmühlen. Sonderdruck aus 58. Volume (2005), Nr. 6, S. 55-60.
- [6] Kotowski, C.; Schnabel, U.; Reichardt, Y.: Gleichzeitige Herstellung von Kalksteinmehl und Körnungen minus 1,2 mm mit einer MPS-Walzenschüsselmühle. ZKG INTERNATIONAL, Nr. 6/2003 (Volume 56), S.73-75.
- [7] Plank, J.: Einsatz einer Hochdruckwäsche im Werk Peggau der Wietersdorfer & Peggauer Zementwerke GmbH (firmeninternes Material).
- [8] Technische Unterlagen der HAVER NIAGARA GmbH, Münster.

Статья е препоръчана за публикуване от Редакционен съвет.

ADSORPTION/DESORPTION OF ARSENATE ON/FROM GOETHITE AND HEMATITE

Ivelina Zheleva, Plamen Georgiev, Stoyan Groudev

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

ABSTRACT. Arsenic migrates in environment as anions and for that reason its mobility is not strong dependent on pH and redox conditions in the ecosystems. The main aim of this article was to study adsorption/ desorption processes of arsenates on the surface of crystalline ferric iron oxides (goethite and hematite) as the main mechanism to decrease the exposure of aquatic organisms to that pollutant. Adsorption and desorption isotherms as well as the relevant kinetic rate constants, determined by pseudo- first and pseudo-second order equation rate, were the main parameters for the adsorbents evaluation. The results shown that point of zero charge (PZC) of the relevant type iron oxide and the pH of treated waters were the key factors governing arsenate adsorption.

Keywords: arsenate, goethite, hematite, adsorption, point of zero charge (PZC), kinetic

АДСОРБЦИЯ/ДЕСОРБЦИЯ НА АРСЕНАТНИ ЙОНИ ВЪРХУ/ОТ ГЪОТИТ И ХЕМАТИТ

Ивелина Желева, Пламен Георгиев, Стоян Грудев

Минно-геоложки университет „Св.Иван Рилски“, София 1700, ps_georgiev@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Арсенът мигрира в околната среда под формата на аниони и поради тази причина неговата мобилност не е силно зависима от pH и редукционните условия на екосистемите. Главната цел на статията бе да изследва адсорбцията/ десорбцията на арсенатни йони върху повърхността на кристалинни железни окиси (гъотит и хематит), като основен механизъм за намаляване експозицията на водни организми към този замърсител. Основните параметри за оценка на двата адсорбента бяха съответните адсорбционни и десорбционни изотерми, както и скоростните константи, определени чрез съответните уравнения от псевдо-първи и псевдо-втори ред. Резултатите показаха че точката на нулев заряд на съответния железен окис и pH на замърсените води бяха ключовите фактори, управляващи адсорбцията на арсена.

Introduction

Mining and mineral processing industries as well as application of As-containing compounds as biocides in agriculture and chemicals against materials' corrosion are the main sources of pollution with arsenic of environment. Arsenic in dependence on the local conditions (pH and Eh) is presented as arsenite and arsenate in soluble form and because of their net negative charge arsenic is highly mobile. Because of the chemical similarity between arsenate and phosphate, the organisms in an exposure adsorb and accumulate it easily. In that case, different kind of toxic symptoms are evolved which strength is determined by the exposure duration as well as the pollutant concentration (Sharma and Sohn, 2009).

A lot of mechanisms and different kind of active and passive systems being used into the practice for treatment of arsenic contaminated waters. At acidic pH, beside of arsenic, some heavy metals, toxic elements, iron, aluminium, etc., are also presented in wastewater and their treatment is based usually on the waters neutralization combined with oxidative or reductive processes (Vogel and Johnson, 1998; Altun, M. et al., 2014). However, the operation costs are higher and higher residence time is usually needed to be applied. In waters with slightly acidic or alkaline pH, arsenic is the only pollutants and in that case water treatment relied usually on sorption processes on suitable sorbents (Mohan and Pittman, 2007).

Iron is the most common metal on Earth and it is presented by huge variety of minerals in dependence on the local environmental conditions. For that reason, these minerals played a key role in the transformation of the inorganic and organic pollutants in the contaminated ecosystem and by that way they determined indirectly the exposure of organism to the relevant compound presented in biotope.

Taking in consideration the relevant kinetic and sorption data about arsenate removal from waters with slightly acidic to slightly alkaline pH by some crystalline ferric iron (hydro)oxides (goethite and hematite) and how effectively the pollutant eluted and desorbed from their surface were the main aim of this article.

Materials and methods

Goethite (γ -FeOOH) and hematite (α -Fe₂O₃) as wide-spread crystalline ferric iron oxides in environment were used as sorbents of arsenate in this study. Goethite was formed as a result of bacterial oxidation of ferrous iron at acidic pH by means of mesophilic chemolithotrophic bacteria (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*). Hematite formed by means of heating of preliminary acidified solution of Fe(NO₃)₃ for 7 days till the bright, red precipitate formation. It was separated by centrifugation, washed several times and dried to constant weight (Penners & Koopal, 1986).

The chemical content and main properties of both iron oxides are presented in Table 1. The active and exchangeable acidity of both minerals were determined in distilled water and 1M KCl, respectively, at 1:2.5 ratio solid and aqueous phase (APHA, 1995). The point of zero charge (PZC) was determined by potentiometric titration of a series of suspensions of the relevant type iron oxide in 0.01 – 1.0 M KCl with standard solutions of HCl or NaOH (Marcano-Martinez and McBride, 1989).

A spring waters with slightly alkaline pH was used as a model solution in this study (Table 2). Aliquots of that water were spiked preliminary with arsenate stock solution (1 000 mg/ L arsenic as K_2HAsO_4) to its final concentration within the range of 750 - 800 $\mu\text{g/ L}$. Diluted solution of sulfuric acid was used to correct pH within the range of neutral to slightly acidic value.

Batch tests for arsenate sorption on the crystalline ferric iron (hydro)oxides were carried out in polypropylene beakers (500 ml) at very low pulp density (0.5-1.0 %). Overhead stirrer FALCAT-M equipped with a tephlon propeller was used for the suspension stirring at 220 rpm. The temperature during the test was constant (20 °C) and it was maintained by means of a JULABO water bath. Water samples were taken at equal intervals by means of plastic syringes equipped with a micropore filter (0,45 μm). The transparent solutions were stored in a refrigerator (at temperature below 4 °C) till arsenic determination. Arsenic concentration was measured by means of spectrophotometer MERCK SQ22 at 820 nm and 20 mm cuvette (Johnson and Pilson, 1971). Each sorption experiment was carried out triple. pH measurement were carried out by WTW pH-meter equipped with combined pH-glass electrode.

Ferric iron oxides was separated from solutions by means of centrifugation (15 000 rpm, 10 minutes) at the end of relevant sorption experiment. The adsorbent was washed with distilled waters and then dried to the constant weight. Already dried iron oxides were mixed having in mind pH at which the relevant sorption experiment have been carried out. By that way, the sufficient amount of the relevant type iron oxide were collected to carry out the desorption experiments. These experiments were realized at the same conditions at which the experiments for arsenate sorption were carried out. 0.1 M HCl and 0.1 M NaOH were the desorption solutions used in the study.

The percentage of arsenate sorption/ desorption (D) was calculated by means of the equation:

$$D, \% = (C_0 - C_e / C_0) \times 100, \quad (1)$$

where

C_0 and C_e are equilibrium concentration of arsenate in solution at the start and at the end of sorption experiment (in mg/L), or equilibrium concentration of arsenate on ferric iron oxide at the start and at the end of desorption experiment (in mg/ g), respectively.

The kinetics of arsenate sorption/ desorption on/ from crystalline ferric iron oxides was evaluated by means of pseudo-first and pseudo-second order rate equations (Lagergren, 1898; Ho et al., 2000).

Table 1.

Data about the chemical content and the main properties of goethite and hematite used for arsenate sorption experiments

Index	γ -Goethite	α -Hematite
Fe, %	98.3	99.6
Al, %	1.5	0.01
Cu, %	0.010	< 0.005
Zn, %	0.008	< 0.005
pH (H ₂ O)	4.55	4.56
Free acidity, mmol/ L	15.6	21.2
pH (KCl)	4.76	6.52
Total acidity, mmol/ L	54.2	5.8
Point of zero charge (PZC)	5.35	7.75

Table 2.

Data about the spring water used as background solutions for arsenate sorption on crystalline iron oxides

Concentration, mg/ L	Value
Na	45.7
K	1.7
Ca	5.4
Mg	0.3
F	4.5
Cl	6.4
SO ₄	24.5
CO ₃	15
HCO ₃	67.2
HSiO ₃	0.9
H ₂ SiO ₃	47.9
Properties	
pH	8.88
TDS, mg/ L	219.3

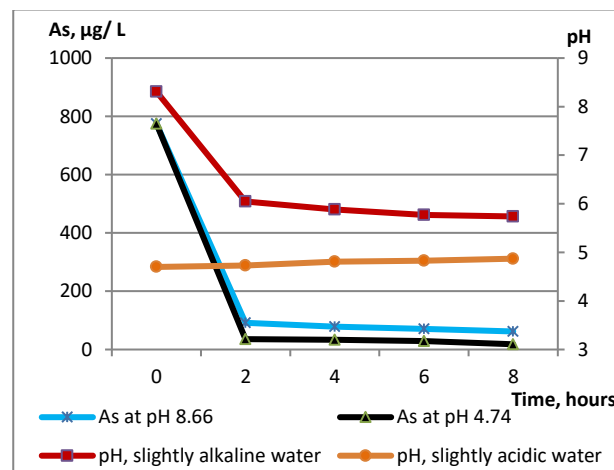


Fig.1. Arsenate sorption on goethite from waters with slightly alkaline and slightly acidic pH

A Langmuir equation was employed to analyze the arsenate sorption/ desorption in dependence on the background solution:

$$D_e/q_e = 1/K_d \cdot D_m + D_e/D_m, \quad (2)$$

where

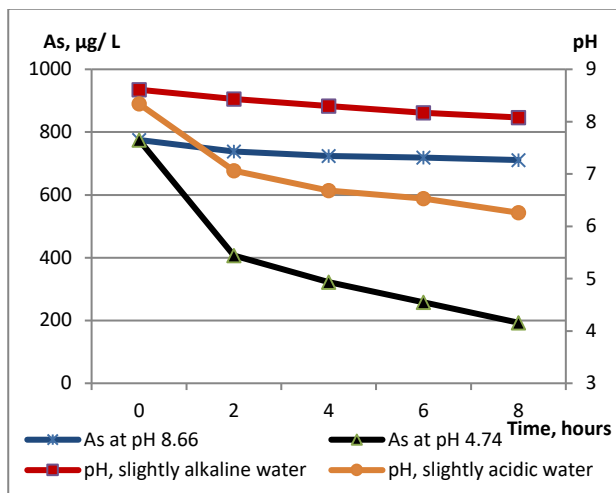


Fig.2. Arsenate sorption on hematite from waters with slightly alkaline and slightly acidic pH

D_e – amount of arsenate sorbed (desorbed) on (from) ferric iron oxide, mmol/L; D_m – maximum content of arsenate that could be sorbed (desorbed) at the relevant experimental conditions, mmol/ kg ferric iron oxide; q_e – content of sorbed (desorbed) arsenate, mmol/kg ferric iron oxide; K_d – sorption (desorption) constant, L /kg.

A Lineweaver-Burk regression method was applied to calculate D_m and K_d .

Results and discussion

Hematite and goethite were characterized by higher content of iron (above 97 %) as some non-ferrous metals as zinc and copper as well as aluminium as impurities were detected in the goethite (Table 1). The pH values of both minerals in distilled water were slightly acidic. The exchangeable acidity of goethite was almost ten times higher than the acidity determined for hematite. Point of zero charge (PZC) was 5.35 and 7.75 for goethite and hematite, respectively.

Arsenate sorption on hematite and goethite was studied at a broad spectrum of pH of one and the same model solution. The final results revealed that at all studied pH range arsenic sorbed on goethite quite faster and effectively than sorption on hematite (Figure 1, 2). For example, the arsenic concentration at the end of experiment with goethite with slightly alkaline water (pH 8.66) was 62 µg/ L, while in experiment with hematite it was 711 µg/ L. At the end of the experiment with slightly acidic water (pH 4.74), the residual concentration of arsenic was 18 and 193 µg/ L when goethite and hematite was used as sorbent, respectively. For both sorbents, lowering of model solution pH determined the better sorption of arsenic on the surface of iron minerals. However, the percentage of arsenic removal was in the range of 91.7-97.6 in all experiments with goethite, while the values about the pollutant removal by hematite were in the range of 5.2-74.3. It could be explained by the surface properties of both minerals and the point of zero charge chiefly. Its value for goethite was 5.35 (Table 1) and when the surround solution was with lower pH a surface positive charge emerged on the minerals surface which greatly enhanced the arsenate attraction and sorption on

Table 3.

Constants and correlation coefficient of Langmuir isotherm of arsenate sorption on goethite in dependence on the model solutions pH

pH of model solution	Isotherm parameters		
	q_{max} , µg/ g	K_d , L/ g	R^2
8.66	313.6	11.09	0.9962
7.33	325.2	12.64	0.9893
6.33	377.6	16.44	0.9922
4.74	402.3	40.67	0.9827

Table 4.

Constants and correlation coefficient of Langmuir isotherm of arsenate sorption on hematite in dependence on the model solutions pH

pH of model solution	Isotherm parameters		
	q_{max} , µg/ g	K_d , L/ g	R^2
8.66	7.04	0.055	0.9758
7.33	13.18	0.89	0.9896
6.33	61.4	1.37	0.9795
4.74	64.4	2.89	0.9909

the relevant mineral surface. For that reason, the highest percentage of arsenic sorption was determined when the model solution was with slightly acidic pH (4.74). However, arsenic removal by goethite was quite efficient process even in the experiments with neutral and slightly alkaline waters. At such conditions, the goethite surface charge was negative and theoretically arsenic sorption have to be retarded significantly due to the repulsion between the same charged surfaces. However, considerable reduction of arsenic sorption wasn't noticed. The reason was the higher surface area and higher exchangeable acidity of goethite which enabled significant part of water alkalinity to be consumed and pH to be buffered within the range of 4.87-5.74 in all experiments (Figure 1). For example, the surface area of goethite varied in the range of 45 – 54 m²/ g (Grossl, and Sparks.1995; Manning et al., 1998). These processes weren't manifested so significantly during the sorption experiments with hematite because of its lower surface area and exchangeable acidity. Its surface area is in the range of 4.9-6.0 m²/ g (Ramos-Tejada et al., 2003.). For that reason, pH in experiments with slightly alkaline and neutral waters changed insignificantly and the efficiency of arsenate sorption depended on the hematite's PZC (Figure 2).

All data from sorption experiments were modeled by Langmuir equation which is still one of more oftenly used into the practice. The relevant constants and correlation coefficients for arsenate sorption on goethite and hematite which had been determined by Langmuir isotherms, are presented in Table 3 and Table 4, respectively. Their values confirmed preliminary results about arsenate sorption on both sorbents. For example, the maximum sorption capacity (q_{max}) of goethite towards the pollutant steeply increased from 313.6 to 402.3 µg/ g with the lowering pH from 8.66 to 4.74 (Table). At the same time, the distribution coefficient (K_d) increased almost fourfold to maximum value of 40.67 L/ g. R-squared value of the isotherms were with an acceptable significance (0.98-0.99). The relevant constants describing arsenic sorption on hematite were considerably lower. For example, the highest value of K_d (at pH 4.74) was 14.1 times lower than the value determined at the same conditions with goethite. It revealed also that despite

Table 5.
Kinetic of arsenate sorption on goethite in dependence on the pH of model solutions evaluated by means of pseudo-first order and pseudo-second order rate equations

pH	Equation parameters			
	Pseudo-first-order equation		Pseudo-second-order equation	
	k_1, min^{-1}	$q_e, \mu\text{g/g}$	$k_2, \text{g}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$Q_e, \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
8.66	$5.08\cdot 10^{-3}$	346.1	0.936	373.1
7.33	$5.17\cdot 10^{-3}$	349.8	0.0898	376.6
6.33	$7.50\cdot 10^{-3}$	353.0	0.0842	378.4
4.74	$2.04\cdot 10^{-3}$	376.9	0.0809	404.8

Table 6.
Kinetic of arsenate sorption on hematite in dependence on the pH of model solutions evaluated by means of pseudo-first order and pseudo-second order rate equations

pH	Equation parameters			
	Pseudo-first-order equation		Pseudo-second-order equation	
	k_1, min^{-1}	$q_e, \mu\text{g/g}$	$k_2, \text{g}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$Q_e, \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
8.66	$5.06\cdot 10^{-3}$	6.49	16.23	7.14
7.33	$4.73\cdot 10^{-3}$	11.73	12.60	12.60
6.33	$6.60\cdot 10^{-3}$	49.55	0.751	52.6
4.74	$4.95\cdot 10^{-3}$	126.37	0.321	133.3

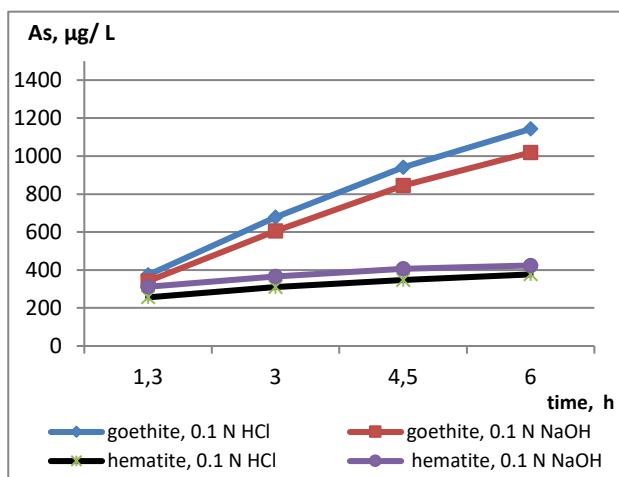


Fig.3. Arsenate desorption from hematite and goethite in dependence on the desorption solution

of conditions favouring the arsenate sorption, the process have been retarded significantly and for that reason q_{max} barely reached $64.4 \mu\text{g/g}$.

Data from batch tests was evaluated by means of pseudo-first and pseudo-second order equations rates. It allowed not just to determine the rate constants for the relevant experimental conditions but also to reveal mechanisms which have been involved in sorption of arsenate on goethite and hematite. The arsenate sorption on goethite as well as the sorption on hematite at pH 4.74 revealed that two separate phases, fast and slow phase, have been manifested. The fast phase carried out during the first two hours from the beginning of the experiment when significant part of arsenate (62-96 %) from the model solution removed. It was determined by the higher number of surface-situated reactive groups with higher free

energy which sorbed arsenate with higher rate. For example, the rate constants (k_1 (min^{-1}) and k_2 ($\text{g}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)) of arsenate sorption on goethite and hematite at pH 4.74 were 0.0308 and 0.295, and $7.97\cdot 10^{-3}$ and 0.614, respectively. The slow phase carried out during the rest of batch test and the arsenate sorbed with significant lower rate. The freely accessible reactive groups on the sorbent surface had been saturated during the first phase and it was the main reason for the second phase occurrence. During that phase, the process carried out by the reactive groups which weren't exposed on the mineral's surface and for that reason a longer period of time was needed for sorption on them (Smith, 1999). The average values of the rate constants of pseudo-first and pseudo-second order equation rates of the arsenate sorption on goethite and hematite are shown in Table 4 and Table 5, respectively. These values are significantly lower in comparison to the relevant values determined for the fast phase of process. These results are with significant importance for the practice. They revealed that if the arsenate removal from polluted waters is carried out continuously by means a filter filled with iron hydroxides with higher surface area, the rate of sorption process will be very high and the residual pollutant concentration could be maintained below the relevant permissible levels.

By means of the relevant rate equations, arsenate equilibrium concentration (q_e) on the relevant sorbent was determined. Its value for all experiments were higher when pseudo-second order equation rate was applied in comparison to the value determined by the pseudo-first equation rate. When the model solution pH was 4.74 equilibrium concentration of arsenate (q_e) on both sorbents reached its maximum values (Tables 4 and 5). R-squared values calculated from the relevant experimental data revealed that kinetic of arsenate sorption on hematite and goethite was described considerably better by pseudo-first order equation rate than the pseudo-second order equation. It mean that arsenate removal by means of goethite and hematite was connected probably with formation of the pollutant monolayer on surface of relevant sorbent (Mok and Wai, 1994.).

In dependence of the compounds being sorbed and conditions at which the sorption process have been carried out, each sorbent has maximum sorption capacity. When this sorption capacity is reached, a regeneration of sorption's surface is needed to be applied. It is achieved usually by diluted solutions of acids or bases and the main mechanisms of the compound desorption are acidolysis and anion exchange, respectively. In this study, arsenate desorption from goethite and hematite were realized by means of 0.1N HCl and 0.1 N NaOH. These experiments were realized with goethite and hematite on which surface arsenate had been sorbed at slightly acidic pH 4.8-5.0. The initial content of arsenate was $714 \mu\text{g/g}$ and $448 \mu\text{g/g}$ for goethite and hematite, respectively. Total duration of desorption experiment was 6 hours and when the process was realized at acidic pH, 91.5 % and 48.1 % of arsenate from goethite and hematite, respectively, had desorbed. At alkaline conditions, 81.5 % and 51.4 % of arsenate had desorbed from the same sorbents (Figure 3).

The arsenate desorption from goethite and hematite carried out by two separate phases too. The fast phase lasted the first ninety minutes from the experiment beginning and between 38-69 % of arsenate had been desorbed from the

Table 6.

Kinetic of arsenate desorption from goethite and hematite in dependence on the desorption solution evaluated by means of pseudo-first order and pseudo-second order rate equations

Index	Equation parameters			
	Pseudo-first-order equation		Pseudo-second-order equation	
	k_1, min^{-1}	$q_e, \mu\text{g.L}^{-1}$	$k_2, \text{g.}\mu\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$q_e, \mu\text{g.L}^{-1}$
Goethite				
0.1 N HCl	0.0074	196.2	0.3855	208.3
0.1 N NaOH	0.0075	173.4	0.4096	188.68
Hematite				
0.1 N HCl	0.0079	134.5	0.2651	144.9
0.1 N NaOH	0.0069	164.2	0.1687	176.9

relevant sorbent surface. In that case, the percentage of pollutant desorption from hematite was higher than the value determined for goethite. The R-squared values of the kinetic data revealed that arsenate desorption from both sorbents was described better by pseudo-first order rate equation ($R^2 = 0.97-0.99$) than pseudo-second ones ($R^2 = 0.86-0.93$). Arsenate desorption from goethite at acidic pH carried out with higher rate during the fast phase of the process. However, the process rate decreased during the second phase, while the rate of the pollutant desorption at alkaline pH increased during this period. For that reason, the average values of rate constant determined by pseudo-first equation rate were almost equal. However, arsenate equilibrium concentration (q_e) in both desorption solutions weren't equal as higher was the content in the solution with acidic pH. Arsenate desorption from hematite carried out with higher rate at alkaline pH during the both phases than the desorption rate determined at acidic pH.

Results from this study revealed that process of arsenate sorption/ desorption carried out with higher rates and intensity on/ from goethite surface in comparison to those determined for hematite. For that reason, goethite will be tested for arsenate removal from model solution by means of column experiments in future.

Conclusions

1. The results of batch tests revealed that arsenate sorption on goethite was significantly more efficient process than in the presence of hematite. The chemisorption was the main mechanism involved during the pollutant removal on the surface of both minerals.
2. Because of the higher surface area and PZC (5.35), goethite adsorbed arsenate very efficiently from model solution at acidic as well as slightly alkaline pH. These properties determined goethite as a suitable sorbent for arsenate containing in waters where it is the only pollutant.
3. Arsenate desorption from goethite carried out with higher rate at acidic pH as the sorbent's surface was restored almost completely.

References

- Altun, M., E.Sahinkaya, I.Durukan, S.Bektas, K.Komnitsas. 2014. *Arsenic removal in a sulfidogenic fixed-bed bioreactor*. Journal of Hazardous Materials 269, 31-37. j
- APHA. 1995. *Standard methods for examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington, D.C.
- Grossl, P.R., D.L. Sparks. 1995. *Evaluation of contaminant ion adsorption/ desorption on goethite using pressure-jump relaxation kinetics*. Geoderma 67, 87-101.
- Ho, Y.S., Ng, J.C.Y., McKay, G., 2000. *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review*. Separation and Purification Methods 29, 189-232.
- Jonhson, D.L. and M.E.Q. 1971. *Spectrophotometric determination of arsenite, arsenate, and phosphate in natural waters*. Analytica Chimica Acta 58: 289-299.
- Lagergren, S., 1898. *About the theory of so called adsorption of soluble substances*. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar 24-4, 1-39.
- Manning, B.A., S.E. Fendorf, S. Goldberg. 1998. *Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes*. Environmental Science & Technology. 32, 2388-2388.
- Marcano-Martinez, E., McBride, M.B., 1989. *Comparison of the titration and ion adsorption methods for surface charge measurements in Oxisols*. Soil Science Society of America Journal 53, 1040 - 1045.
- Mohan, D. and C.U. Pittman. *Arsenic removal from water/ wastewater using adsorbents- A critical review*. Journal of Hazardous Materials 142, 1-53.
- Mok, W.M. and C.M.Wai. *Mobilization of arsenic in contaminated river waters*. In: Nriagu J.O. (ed.). *Arsenic in the environment. Part 1*. New York: Wiley, 1994. p. 99-117
- Penner, N.H.G. & Koopal, L.K.. 1986. *Preparation and optical properties of homodisperse hematite hydrosols*. Colloids & Surfaces 19, 337-349.
- Ramos-Tejada M.M. 2003. *Interfacial and rheological properties of humic acid/hematite suspensions*. Journal of Colloid Interface Science, 268, 85.
- Sharma, V. and M.Sohn. 2009. *Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformation, and remediation*. *Environment International* 35, 743-759.
- Smith, K.S. *Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits*. In: *Reviews in Economic Geology. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*. G.S.Plumlee & M.J.Logsdon (eds.). published by Society of Economic Geologists.
- Strawn, D.G. and D.L. Sparks. 2000. *Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb (II) sorption and desorption in soil*. Soil Science Society of American Journal 64, 144-156.
- Vogel, C.M. and M.D.Johnson. 1998. *Arsenic remediation in drinking waters using ferrate and ferrous ions*. WRRRI technical completion report no. 307; 21.

The article has been recommended for publication by department "Engineering geoecology".

MODELING OF THE ATMOSPHERIC DISPERSION OF FINE PARTICLE MATTERS (PM₁₀) RELEASED DURING THE OPERATION OF TPP "MARITZA EAST-2", BULGARIA

Plamen Georgiev, Borislav Penchev

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

ABSTRACT. The main aim of this article were modeling of PM₁₀ dispersion in the atmosphere released during the operation of TPP "Maritza East-2" and at what distance their concentration in the ground atmosphere could be higher than the relevant Maximum Admissible Concentration (MAC). The model was based on the following assumptions: the lignite consumption and the pollutant's emission rate to the atmosphere were constant, the atmosphere conditions (temperature, direction and wind speed, etc.) were also constant on hourly base, and the wind speed was higher than 0.9 m/s. Having in mind the lignite's ash content and the efficiency of electroprecipitators operation, 2.45 g PM₁₀ /m³s was calculated as the emission rate of the power plant to the atmosphere. PM₁₀ dispersion was modeled in dependence on the atmospheric stability categories which determined the effective plume-rise height (h_e) in the atmosphere at the relevant climatic conditions and the specific values of pollutant dispersion coefficients (σ_y , σ_z). The wind rose for a period July 2015 – January 2016 determined that the plume released in the atmosphere will be transported in north direction to Nova Zagora town by means of south wind with prevailing wind speed up to 5 m/s. However, the model determined that the ground concentration of PM₁₀ would be higher than MAC during the night and at a distance of 6.25 km from TPP "Maritza East-2" if the hour lignite consumption was higher than 2250 tone coals/h as well as the ground wind speed was lower than 5 and 10 m/s for atmospheric stability classes E and D, respectively.

Keywords: particle matters (PM₁₀), modeling, TPP, atmosphere stability categories

МОДЕЛИРАНЕ ДИСПЕРСИЯТА НА ФИННИ ПРАХОВИ ЧАСТИЦИ (PM₁₀) В АТМОСФЕРАТА, ОТДЕЛЕНИ ПРИ РАБОТАТА НА ТЕЦ „МАРИЦА ИЗТОК-2”

Пламен Георгиев, Борислав Пенчев

Минно-геоложки университет „Св.Иван Рилски”, София 1700, ps_georgiev@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Основната цел на статията бе моделиране дисперсията на финни прахови частици (PM₁₀) в атмосферата, отделени при работата на ТЕЦ „Марица Изток-2” и определяне разстоянието, при което тяхната концентрация би била по-голяма от съответните ПДК. Моделът се базираше на следните допускания: консумацията на въглища и скоростта на отделяне на замърсителя в атмосферата бе постоянна, атмосферните условия (температура, посока и скорост на вятъра) са постоянни на часова база, скоростта на вятъра не е по-ниска от 0.9 m/s. Скоростта на емисията на финни прахови частици в атмосферата (2.45 g PM₁₀ /m³s) беше определена от средното пепелно съдържание на лигнитните въглища и ефективността на пречистване на електрофилтрите. Дисперсията на тези частици беше моделирана в зависимост от класовете стабилност на атмосферата, които определяха ефективната височина на издигане на газовия поток (h_e) в атмосферата при съответните климатични условия и съответните стойности на дисперсионните коефициенти (σ_y , σ_z). Розата на вятъра за периода Юли 2015 – Януари 2016 определиха, че газовият поток, отделен в атмосферата ще се транспортира в северна посока към град Нова Загора, с преобладаваща скорост на вятъра до 5 m/s. Въпреки това, моделът определи че приземната концентрация на финни прахови частици (PM₁₀) би била по-голяма от ПДК през нощта и на разстояние 6.25 km от ТЕЦ „Марица Изток-2”, ако разходът на лигнитни въглища е по-голям от 2250 тона въглища/ час, както и приземната скорост на вятъра е по-ниска от 5 and 10 m/s за атмосферни класове E и D, 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 the 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.

TPP "Maritza East 2" is the largest thermal power plant in Bulgaria with total install capacity of 1620 MW. The power plant is a part of Maritza East complex which operates on the local lignite coal mined by Maritza East mine. TPP "Maritza East 2" produces about 21 % of total electricity generated in Bulgaria as its portion in comparison to all thermal plant reach about 40 % (South-East European Industrial Market. 2010). The coal lignites utilized by the power plant characterized with low caloric value and higher content of sulfur and ashes. For that reason, TPP "Maritza East 2" is among the top ten largest industrial enterprises in Europe releasing higher amount of contaminants in atmosphere. In order to meet the national and international regulations concerning the concentration of the main contaminants (Ordinance №10, 2003), a lot of funds have been invested during the last ten years in sulfur removal installation and improvement in the way of operation of electroprecipitators for the flue gases treatment.

Table 1.
Main properties of the coals burnt at TPP "Maritza East 2"

Index	Value
Carbon, %	20.0
Hydrogen, %	2.15
Nitrogen, %	0.3
Sulfur, %	2.5
Oxygen, %	7.3
Ash content, %	35.0
Heat value, MJ/ kg	6.5
Total consumption (average), t/ y	11 000 000

Table 2.
Main properties of flue gases generated during the burning of coal at TPP "Maritza East 2"

Index	Value
Outlet flue gases temperature, °C	65
Specific gravity of flue gases, g/cm ³	1.007
Outlet flue gas volume, m ³ / s	893.3
Outlet flue gas, kg/ s	876,4
Emission of PM ₁₀ , kg/s	1.9747
Rate of PM ₁₀ emission generation, g/m ³ Ns	2.445

The main aim of this article were modeling of PM₁₀ dispersion in the atmosphere released during the operation of TPP "Maritza East- 2" and at what distance their concentration in the ground atmosphere could be higher than the relevant Maximum Admissible Concentration (MAC).

Materials and methods

The data about the atmospheric pressure, the direction and wind's speed, temperature, and rate of precipitation in the area of of Radetski village, District of Stara Zagora was collected on hourly base from the bulletins of National Institute of Meteorology and Hydrology at BAS within the period July December 2015. On month base, the data was averaged and the mean temperature, the prevailed wind direction, and the wind speed for both halves of the day were determined.

The PM₁₀ emission generated during the burning of coal in TPP "Maritza East 2" was calculated by means of CorinAir methodology (EAE, 2007). Eleven million tons of coals were accepted as the total amount of coals burnt at the power plant per year. The operating hours were averaged to 5300 hours per year. The data about the utilized coals are presented in Table 1.

The main properties of the generated flue gases and the emission rate of PM₁₀ from TPP "Maritza-East 2" are presented in Table 2. Emission rate of fine particle matters to atmosphere was calculated having in mind the total amount of burnt coals per hour, their ash content and 97.5 percentage efficiency of the electroprecipitators operation being used at the power plant for treatment of flue gases.

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 "Maritza East 2" during the day for the period of observation

Index	Month/ Wind speed (m/s)					
	July - September		October		November - December	
	0-2	2-5	0-2	2-5	0-2	2-5
Southeast direction						
t, ° C	14-30	12.7	-	-	-	-
Stability class	A-B/ B-C	C	-	-	-	-
Southwest direction						
t, ° C	-	-	9-18	3-15	3-15	18-23
Stability class	-	-	A-B/ B	B-C	A/ B/ C	A/ B/ C
West direction						
t, ° C	25-31	5-13	-	-	-	-
Stability class	A-B/ B	B/ C	-	-	-	-
Northwest direction						
t, ° C	20-30	13-18	13-18	18-20	9-16	8-19
Stability class	A	B	A/ B	A-B/ B	A/ B	B/ C

PM₁₀ 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 PM₁₀ to atmosphere was constant;
- 2.The temperature of atmosphere, the wind speed and direction were unchangeable at the relevant climatic conditions;
- 3.The pollutant dispersion carried out in horizontal direction mainly;
- 4.PM₁₀ 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.

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 135 m height was adjusted by the wind power law (Peterson & Hennessey, 1978).

Results and discussion

TPP “Maritza-East 2” is situated at altitude of 120 m almost in the middle of Thracian valley. For that reason, a lot of towns and villages are situated around the station at a distance within the range of 30 km to the plant. In north direction at a distance of 10.5 km and 24.1 km by air are situated Mlekarevo village and Nova Zagora town, which population are 700 and 24 000 people, respectively. In west direction at a distance of 14 km is situated Radnevo town with population of 13 000 people. Galabovo town is situated at about 24 km from TPP “Maritza-East 2” and it has 8 600 inhabitants. General Toshevo village and Topolovgrad town are situated at a distance of about 14 and 24 km in south/ southeast directions and their population are 400 and 5500 people, respectively (National Statistical Institute. Main Towns Census 2011, 2013).

The studied period, July – December 2015, covered the second part of the year, when TPP “Maritza East 2” worked continuously at a relatively constant coal consumption because of the higher demand of energy (Annual Individual Management Report, 2014). The southeast, west and northwest directions of wind dominated during the day (08-18 h) for the summer months (July-September) as the dominating wind speed was in the range of 2-5 m/s (Figure 1). For the rest part of observed period, the dominating wind directions were south, southwest, and northwest as the typical wind speed was in the range of 2-5 m/s too. Winds with speed higher than 5 m/s were non-typical for the area (with a frequency in the range of 0.8-5.3 %, Table 4). The atmosphere’s temperature was higher during the July and August and the lowest value measured during December. For example, the usual atmosphere temperature during the summer was in the range of 26.3-31.3 °C. In all cases, the west and southwest winds determined the atmosphere temperature with 2.5-3.2 °C higher than temperature measured when the southeast wind dominated. The same tendency was observed during the autumn as the northwest and southwest winds determined the warmer atmosphere in comparison to the temperature measured when south wind dominated. For example, the difference reached almost 4 °C during December.

The incoming solar radiation steadily decreased and the dominance of classes of atmosphere stability gradually changed from A, B (during the summer) to C class (in December) (Table 2). Those processes determined the observed difference in the winds’ speed. For example, the warmer winds with southwest and northwest directions determined higher atmosphere turbulence and wind speed within the range of 3.3-4.1 m/s. The typical wind speed with southeast direction was in the range of 2.3-2.6 m/s. The decreased incoming solar radiation during the autumn determined the lower wind speed (in the range of 2.2-3.48 m/s) in comparison to the speed measured during the summer.

It was found that the class of atmosphere stability F dominated during the summer night, especially in the case when the wind speed was lower than 2 m/s. At higher wind speed and colder temperature of the atmosphere, the dominating classes of atmosphere stability were D and E (Table 5). In comparison to the day period, the seasonal changes in wind speed wasn’t so clearly shown.

Table 5.

Atmospheric conditions at TPP “Maritza East 2” during the night for the period of observation

Index	Month/ Wind speed (m/s)					
	July - September		October		November - December	
	0-2	2-5	0-2	2-5	0-2	2-5
Southeast direction						
t, °C	16-23	15-21	11-15	11-13	5-12	4-11
Stability class	F	E/D	F/E	E/D	F/E	F/D
South direction						
t, °C	-	-	13-14	10-12	7-12	6-10
Stability class	-	-	F/E	E/D	F/E	E/D
Southwest direction						
t, °C	15-22	15-28	12-14	11-13	6-14	2-6
Stability class	F/E	E/D	F/E	E	F/E	E/D

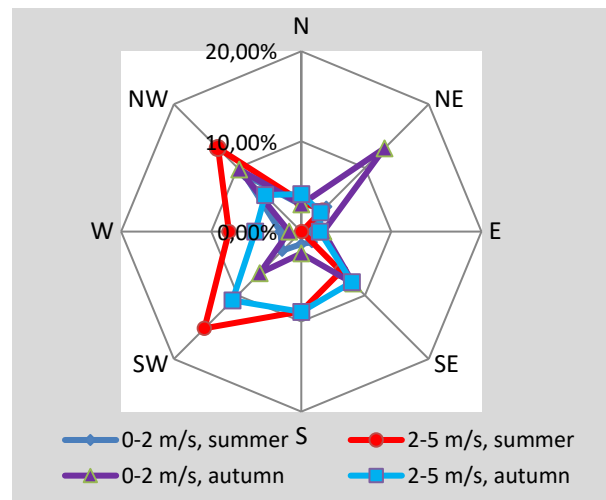


Fig. 1. The typical wind rose of the area around TPP “Maritza-East 2” during the day (08-18 h) for period July-December

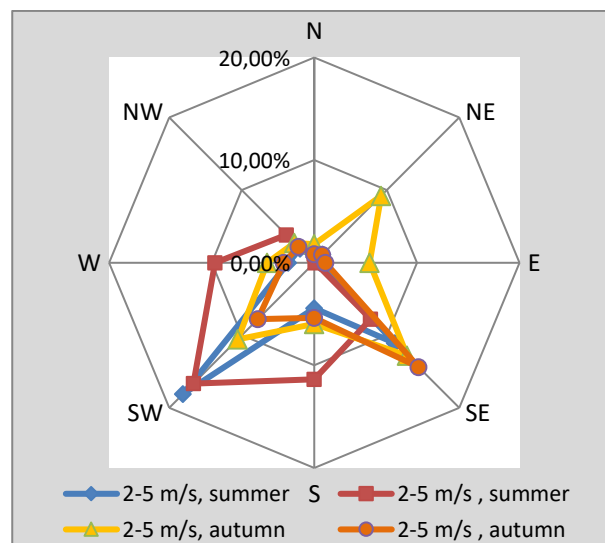


Fig. 2. The typical wind rose of the area around TPP “Maritza-East 2” during the night (19 – 07 h) for period July-December

Table 6.

Mean concentration of PM_{10} ($\mu g/m^3$) in the below ground atmosphere (2 m) in dependence on the atmospheric stability and the distance to TPP "Maritza-East 2"

Stability class	Distance from TPP "Maritza-East 2", km				
	6.25	8.4	15.0	20.0	25.0
A	1.64	3.8	0.77	0.6	0.50
B	8.55	5.00	1.60	0.92	0.59
C	10.43	8.98	2.5	1.52	1.02
D	8.17	8.79	6.75	5.63	4.22
E	0.81	1.80	3.82	4.36	4.07
F	0.02	0.07	0.56	0.83	1.02

Table 7.

Mean concentration of PM_{10} ($\mu g/m^3$) in the below ground atmosphere (2 m) in dependence on the distance to plume's centerline at the relevant climatic conditions (a 8.4 km distance to TPP "Maritza-East 2")

Stability class	Distance from the plume's centerline, m		
	1	25	50
A	1.27	0.68	0.08
B	4.48	1.41	0.07
C	8.98	1.08	0.003
D	9.07	0.08	0.003
E	1.80	0.003	< 0.003
F	0.07	< 0.003	< 0.003

The atmosphere temperature and wind speed were the key factors determined the particle matters dispersion after their emitting to the atmosphere. Both parameters determined what the vertical gradient of air temperature would be. It has direct effect on the rate of pollutants diffusion, which had released in the atmosphere (Briggs, 1965). For that reason, the wind speed at 135 m above the ground (u_s) and the effective plume rise height (h_e) were the key parameters which have been used for the PM_{10} modeling in the atmosphere.

Data about the mean concentrations of PM_{10} in dependence on the distance to TPP "Maritza East 2", the distance to plume's centerline and the stability of atmosphere are presented in Tables 6 and 7.

These data shown that during the day, when the classes A, B, and C dominated, the pollutant's dispersion in atmosphere carried out on the x axis mainly. 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 model predicted wind speed at 135 m in the range of 6.45 – 6.98 m/s and 6.04 – 16.66 m/s for A and B classes, respectively. These values determined the buoyancy induced plume rise height (Δh) value in the range of 163 – 172 m as the plume rise height was higher when the temperature of atmosphere was lower. At that conditions, the emitted flue gas elevated easily in vertical direction before its dispersion in horizontal direction started. The fine particle matters dispersed in horizontal direction solely and for that reason, the applied model predicted their higher concentration at lower distance to TPP "Maritza East 2" (Table 6). However, the pollutant concentration predicted by this model for the prevailing atmospheric conditions of the observed period was quite lower

in comparison to the MAC. The northwest, west, and southwest winds dominated during the day for the period of observation and the southeast, east, and northeast were the directions for pollutants transportation to Topolovgrad town, General Toshevo village, and Boyadjik village, respectively. The class C is classified as a slightly unstable and it was typical within the range 11.3-17.5 % of the daily time of observed period. The southeast, south, and southwest wind connected solely with the appearance of that class of atmosphere stability in the area. The typical wind speed was in the range of 3.4-3.8 m/ s. In that case, the wind speed at 135 m and the buoyancy induced plume rise height (Δh) would be in very narrow range (19.1–32.9 m/s and 35.0–70.3 m), respectively. At these climatic conditions, the used model predicted the maximum concentration of PM_{10} in the below ground atmosphere in comparison to the other classes stability of atmosphere occurring during the day.

The class D is classified as neutral and during the autumn it was more typical (about 19.2 %) in comparison to the summer. The typical wind speed at below ground atmosphere was in the range of 3.4-3.8 m/ s and the main winds directions were southeast, south, and southwest. At these conditions, the typical maximum concentration of PM_{10} measured at a distance of 8.4 km was in the range of 8-10 $\mu g/ m^3$.

The classes of atmospheric stability E and F appeared during the night and the are correlated with minimal vertical transfer of masses and energy. For that reason, these classes are classified as stable and at these conditions the dispersion of PM_{10} in atmosphere carried out in a thin layer of atmosphere on the x axis at a significant height above the ground. For that reason, the model predicted the highest concentration of PM_{10} in the ground layer of atmosphere at a higher distance to TPP "Maritza East 2" in comparison to the already discussed classes. The model predicted the maximum concentration of pollutant at classes of stability E and F at distance 15-25 km from the source in the range of 4.8-5.6 $\mu g/ m^3$ and 0.46-1.2 $\mu g/ m^3$, respectively, (Table 6). The class E dominated in July (23.8 %) and its appearance correlated with the southeast wind. The typical atmospheric conditions connected with this class were temperature and wind speed in the range of 19 – 22 °C and 11 – 15 m/ s, respectively. In the period October – December, the atmosphere temperature and wind speed dropped to the values within in the range of 13 – 2.5 °C and 1.8 – 3.6 m/s, respectively. The southwest wind determined these atmospheric conditions.

The class F reflected the most stable atmospheric conditions which appeared during the night. For that reason, this class of stability dominated during the summer (July and August) and December when the typical atmospheric conditions for the relevant season had reached. For example, class F appeared in the range of 38.8 – 41.1 % for the summer night. The southeast and southwest winds determined the average temperature and winds speed in the range of 21.3 – 25.6 °C and 2.47 – 2.72 m/s, while in December the value were in the range of 4.7 – 5.2 °C and 1.4 – 2.5 m/ s. In dependence on the season, the wind speed at 135 m and the buoyancy induced plume rise height (Δh) varied in a wide range: 20.1 – 49.8 m/s and 59 – 33 m, respectively.

The radial dispersion of PM_{10} carried out on the x axis and for that reason the pollutant concentration decreased significantly at higher distance from the plume's centerline (Figure 4).

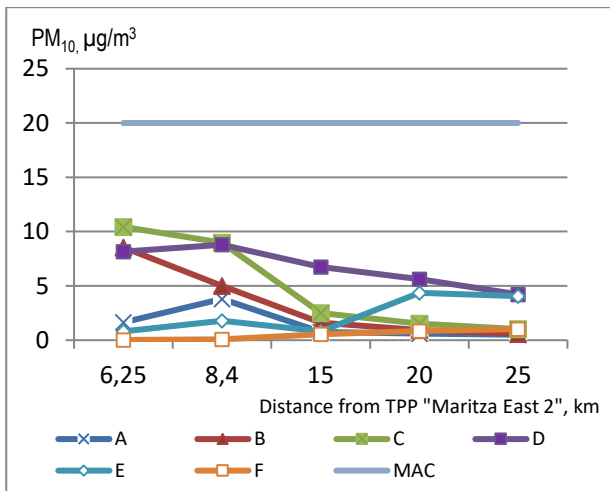


Fig. 3. Mean concentrations of PM₁₀ in the below ground atmosphere (2 m) in dependence on the climatic conditions and the distance to TPP "Maritza-East 2"

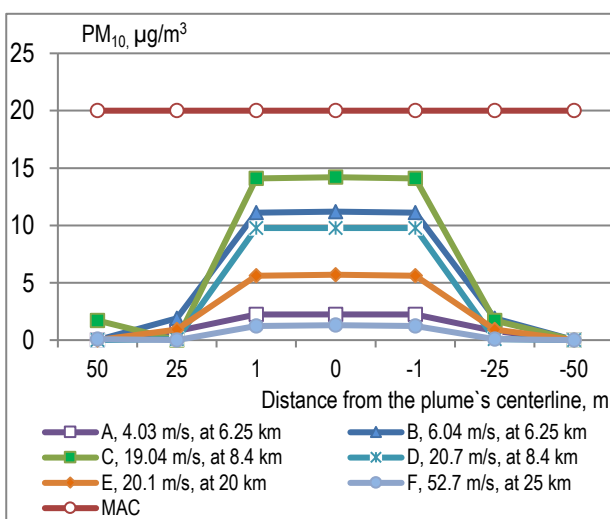


Fig. 4. Mean radial concentrations of PM₁₀ concentration in the below ground atmosphere at a different distance to TPP "Maritza-East 2" in dependence on the climatic status

The next task of that study was to determine at which climatic conditions the concentration of PM₁₀ in the below ground atmosphere could reach the relevant Maximum Admissible Concentration of 20 µg/m³. That calculations were restricted to classes of atmosphere stability B, C, and D for whom the model predicted the highest concentration of PM₁₀ in the below ground atmosphere. The results shown that with lowering the temperature of atmosphere at these classes, the wind speed (u_s) decreased too and the below ground concentration of the pollutant increased. For example, at 5.4 m/s for class B and 15.2 m/s for class C the predicted concentration were 11.2 and 13.3 µg/m³. For class D, at the lowest temperature of atmosphere, (9.9 °C) and value of 23.3 m/s for u_s , the model predicted below ground concentration of of PM₁₀ at distances of 6.25 and 8.4 km from TPP "Maritza East 2" 13.00 µg/m³ and 12.74 µg/m³, respectively.

These results shown that at the regular coal consumption (at about 2075 t/h) and operation of electroprecipitators at TPP "Maritza East 2", the rate of fine particle (PM₁₀) emission to atmosphere was 2.445 g/m³ns. However, the pollutant concentration was lower than the relevant MAC at all climatic conditions at all distance up to 25 km from the point of its

emitting. If the power plant increased the coal consumption by 70-75 % on the hour base, the concentration of PM₁₀ higher than the relevant MAC would be measured at distances of 6.25 and 8.4 km and at unstable conditions of atmosphere (classes B and C).

Conclusions

1. The southeast, south, and southwest winds with speed 0-2 and 2-5 m/s were the most typical winds for the area around TPP "Maritza East 2" during the day and night for the period of observation July – December 2015.
2. All kind of Pasquill's atmospheric classes of stability 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 applied model predicted that at coal consumption of 2075 t/hour, the higher concentration of fine particle matters (PM₁₀) in the below ground atmosphere could be expected at distances of 6.25 and 8.4 km for atmospheric classes B and C. The atmospheric conditions associated with class D determined the higher concentration of pollutant at the same distances to TPP "Maritza East 2". However, the predicted concentrations in all cases were considerably lower than the relevant Maximum Admissible Concentration (MAC) with a value of 20 µg/m³.

References

- Annual Individual Management Report. *Independent Auditor's Report. Individual Financial Statement. TPP Maritza East EAD*. Document prepared by Grant Thornton. 31 December 2014.
- 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.
- EEA 2007. *EMEP/ CORINAIR Atmospheric Emission Inventory Guidebook - 2007*. European Environment Agency, 2007.
- National Statistical Institute. *Main Towns Census 2011*. 2013.
- Monthly Hydrometeorological Bulletin, 2015. *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.
- South-East European Industrial Market. 2010. *Thermal plants market in Bulgaria*, pp. 7-11 May-June.

The article has been recommended for publication by department "Engineering geology".

АНАЛИЗ НА РАБОТАТА НА СЕДИМЕНТНИ МИКРОБНИ ГОРИВНИ КЛЕТКИ, ЗАСАДЕНИ С РАЗЛИЧНА РАСТИТЕЛНОСТ

Росен Иванов, Светлана Браткова, Анатолий Ангелов

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, e-mail: rosen_iv@abv.bg

РЕЗЮМЕ. Седиментните микробни горивни клетки (СМГК) са сравнително нова технология, принципино различаваща се от класическата микробна горивна клетка, в които окисляеми въглеродни съединения и други компоненти в утайката или подобни среди се използват за производство на енергия. Растителните СМГК трансформират слънчевата енергия по екологично чист и ефективен начин, чрез интегриране на корените на живо растение в анодната област на седиментната микробна горивна клетка. Настоящото изследване е свързано с определяне на ефективността на СМГК, в които вегетира различна растителност. За целите на проучването са използвани пет седиментни микробни горивни клетки, в три от които са засадени типични водолюбиви растения (*Carex acuta*, *Carex disticha*, *Typha angustifolia*), в една е извършена инокулация със смесена култура зелени и синьозелени водорасли (*Chlorella*, *Scenedesmus*, *Oscillatoria*), а последната седиментна клетка служи за контрола. Субстратът за седиментните микробни горивни клетки е избран след предварителен анализ на електрохимичните показатели при различни съотношения почва – торф. След двумесечен период на вегетация са определени основни електрически параметри, рН, окислително-редукционен потенциал, електропроводимост, перманганатна окисляемост и концентрация на биогенни елементи във водите. Получените данни показваха, че най-добри електрохимични параметри се постигат в седиментна клетка засадена с *Carex disticha*.

Ключови думи: Растителни седиментни микробни горивни клетки, Седиментни микробни горивни клетки

ANALYSIS OF THE SEDIMENT MICROBIAL FUEL CELLS OPERATION, PLANTED WITH DIFFERENT VEGETATION

Rosen Ivanov, Svetlana Bratkova, Anatoliy Angelov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, e-mail: rosen_iv@abv.bg

ABSTRACT. Sediment microbial fuel cells (SMFC) are a relatively new technology, fundamentally different from the main microbial fuel cell, in which the oxidizable carbon compounds and other components of the sludge are used for energy production. The plant SMFCs transform the solar radiation into green electricity in a clean and efficient manner through the integration of roots of a living plant in the anodic compartment of a SMFC. This study is related to determination of the efficiency of SMFC where vegetate different plants. For the purposes of this study are used five sediment microbial fuel cells, three of which are planted with typical water plants (*Carex acuta*, *Carex disticha*, *Typha angustifolia*), one is inoculated with a mixed culture of algae (*Chlorella*, *Scenedesmus*, *Oscillatoria*) and the last sediment cell is used as a control. The substrate for sediment microbial fuel cells is selected after preliminary analysis of electrochemical parameters in different ratios soil - peat. After two months of vegetation were studied basic electrical parameters, pH, redox potential, conductivity, permanganate oxidation and concentration of nutrients into the water. From the obtained data it is found that the best electrochemical parameters are achieved in sediment cell planted with *Carex disticha*.

Keywords: Plant sediment microbial fuel cells, Sediment microbial fuel cells

Въведение

В природата често се наблюдават окислително-редукционни градиенти в различни морски и сладководни седименти. Тези градиенти са резултат от пространственото разделяне на микробно-медираните окислително-редукционни реакции, свързани с биологичното разграждане на органичните съединения съдържащи се в седимента (Bardarov et al., 2013). Седиментните микробни горивни клетки (СМГК) са един от алтернативните възобновяеми и устойчиви енергийни източници. СМГК произвеждат енергия от разликата в електрическия потенциал между аеробната зона (водата) и анаеробната зона (седимента) (Реева et al., 2012). Микроорганизмите в утайката разграждат органичната материя, като по този начин продуцират електрони и протони. Електроните се прехвърлят към катода чрез външна електрическа верига, докато протоните преминават

през почвения слой, играещ ролята на своеобразна мембрана (Vojun et al., 2015).

Растителните седиментни микробни горивни клетки (РСМГК) трансформират слънчевата енергия по екологично чист и ефективен начин, чрез интегриране на корените на живо растение в анодната област на седиментна микробна горивна клетка. Корените на растенията екскретират органични съединения и подпомагат развитието на електрохимично активни ризосферни бактерии (Kothapalli, 2013). Бактериите в анодната област играят съществена роля за по-висока мощност на клетката. Основно предимство на растителните седиментни микробни горивни клетки е устойчивостта, поради непрекъснатото продуциране на въглерод от кореновата система на растенията. Производството на електричество чрез улавяне на слънчевата енергия от растения и комбинацията им с

микробни горивни клетки е атрактивно, защото тези системи обещаваат генерирането на енергия от възобновяем източник по устойчив начин (Kwong-Yu et al., 2013). Към момента енергията генерирана от растителните седиментни микробни горивни клетки се запазва сравнително ниска. Най-новите изследвания показват, че растителни СМГК със сладководни растения, могат да генерират максимална плътност на мощността варираща от няколко до десетки mW/m^2 . Предизвикателствата за подобряване на производителността включват намаляване на вътрешното съпротивление на системата и подобряване активността на двата електрода.

Водните растения са основния избор за растителните седиментни микробни горивни клетки. Избора на подходящо растение е от важно значение за генериране на по-висока електроенергия. Използването на многогодишни водни растения намалява разходите за ежегодно засаждане на нови растения (Mahesh et al., 2014). Продуцираната енергия от растителни седиментни микробни горивни клетки може да има различно приложение, но за генерирането на по-голяма мощност и рентабилно прилагане са нужни допълнителни изследвания по отношение конструкция, използвани електроди, вегетираща растителност и други. Настоящото изследване е насочено именно към установяване влиянието на видът вегетираща растителност върху ефективността на горивния елемент.

Материали и методи

С цел избор на оптимален субстрат за растителни седиментни микробни клетки са разработени пет варианта седиментни микробни горивни клетки (таблица 1) с различно съотношение на седимент от влажна зона и торф (таблица 2) в субстрата. Седиментната микробна горивна клетка се състои от пластмасов съд с обем 1000 cm^3 . Запълнени са със субстрат с обем 800 cm^3 . След поставяне на субстрата, клетките са запълнени с вода. На дъното на клетката е поставен електрод от неръждаема стомана с площ 0.0040 m^2 . На повърхността във водния слой е разположен втори електрод от неръждаема стомана с площ 0.0030 m^2 .

Таблица 1.

Състав на субстрата в СМГК

Вариант	Съотношение Седимент : Торф
1	Седимент
2	Седимент:Торф – 3:1
3	Седимент:Торф – 1:1
4	Седимент:Торф – 1:3
5	Торф

Таблица 2.

Химичен състав на торфа

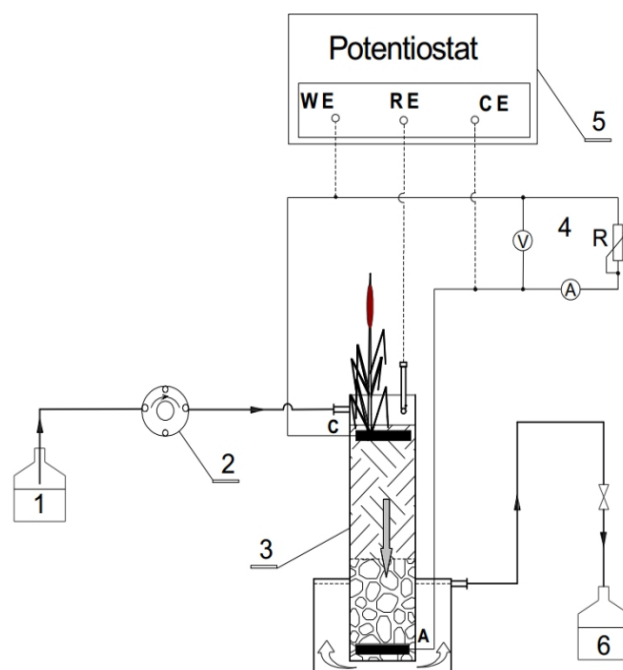
N (NH_4 и NO_3)	100 – 250 mg/l
P (P_2O_5)	120 – 300 mg/l
Fe	до 65 g/m^3
Микроелементи	50 g/m^3
pH	5.5 – 6.5
Електропроводимост	1 – 2 mS/cm

Изработени са общо пет растителни седиментни микробни горивни клетки. РСМГК (Фигура 1) се състои от цилиндрична основа с обем 3650 cm^3 . Дъното на съда е покрито със слой чакъл с дебелина 7 см ($\approx 3\text{ kg}$). Размерът на частиците е от 10 до 20 мм. В центъра на съда е поставена перфорирана в основата PVC тръба с диаметър 110 мм и височина 440 мм. В основата на тръбата е поставен електрод от неръждаема стомана, с дължина 112 см и ширина 4 см. Електродът е навит на спирала, чиято площ е 364 cm^2 . Електродът е покрит със слой чакъл с дебелина 7 см. Нагоре тръбата е запълнена със смес от седимент и торф в съотношение 3:1. В три от седиментните микробни горивни клетки е засадена влаголюбива растителност (теснолистен папур, тръстика и острица), а една е инокулирана с микроводорасли и цианобактерии. В контролата не е засадена растителност и не е осъществена инокулация със синьозелени водорасли (Таблица 3). Съоръженията са запълнени с вода и в повърхностния слой на водата е поставен втори електрод, играещ ролята на катод. Катодът е изработен от неръждаема стомана с въглеродно покритие за по-добра проводимост. Размерите на катода са: дължина 400 мм и широчина 20 мм. Катодът също е навит спираловидно.

Таблица 3.

Схема на експеримента

Вариант	Растения
1	Остра острица (<i>Carex acuta</i>)
2	Двуредна острица (<i>Carex disticha</i>)
3	Теснолистен папур (<i>Typha angustifolia</i>)
4	Водорасли (р. <i>Chlorella</i> , <i>Scenedesmus</i> и <i>Oscillatoria</i>)
5	Контрола без растения и водорасли

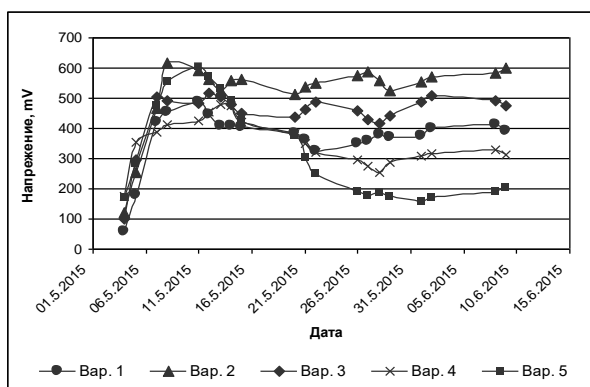


Фиг. 1. Схема на лабораторната инсталация на растителна седиментна микробна клетка

1 – Изходящ разтвор; 2 – Перисталтична помпа 3 – Растителна седиментна микробна горивна клетка, 4 – Мултицет, 5 – Потенциостат, 6 – Събирателен съд

Резултати и обсъждане

След запълване със субстрат и поддържане на постоянно ниво на водата в СМГК, в продължение на месец беше следено напрежението при отворена верига. Данни от изследването са представени на фигура 2.

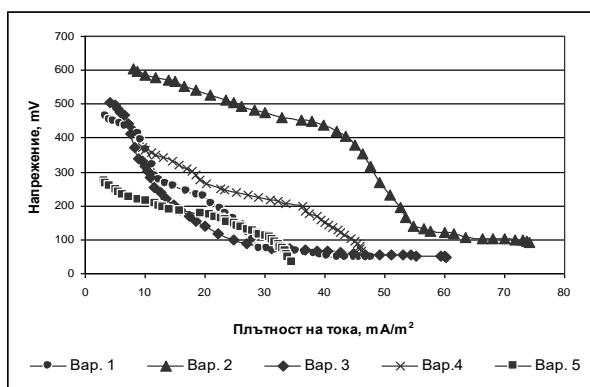


Фиг. 2. Динамика на напрежение при отворена верига в петте варианта седиментни клетки

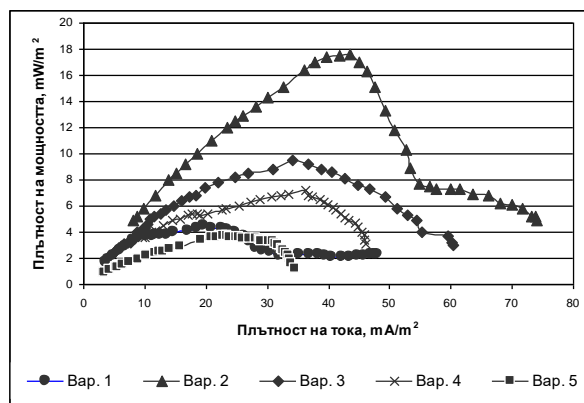
От фигура 2 се вижда, че след няколко дневно стабилизиране на отделните клетки, най-високо напрежение при отворена верига през целия период на експеримента се поддържа в седиментна клетка Вариант 2, при който съотношението седимент:торф е 3:1. Стойностите на напрежението се поддържат в интервала 510 – 600 mV. При използването на седимент като субстрат (вариант 1) напрежението при отворена верига през последните две седмици от експеримента бе в интервала 390 – 410 mV.

От получените резултати може да бъде направен извода, че с повишаване на количеството на торфа (варианти 3, 4 и 5) напрежението при отворена верига намалява, което най-вероятно се дължи на по-високата йонна сила на разтвора. Най-лоши резултати показва седиментна клетка Вариант 5, запълнена със субстрат торф, при която напрежението спадна под 200 mV в края на експеримента

След стабилизиране на електрохимичните параметри, бяха свалени поляризационни криви на петте варианта. На фигури 3 и 4 е направено сравнение съответно на напрежението и плътността на мощността на седиментните микробни горивни клетки.



Фиг. 3. Сравнение на напрежението на петте варианта седиментни микробни горивни клетки



Фиг. 4. Сравнение на плътността на мощността на петте варианта седиментни микробни горивни клетки

Данните показват, че най-високо напрежение и плътност на мощността се достига в седиментна клетка Вариант 2 (седимент:торф – 3:1). Максималната мощност при нея е 17.56 mW/m², при плътност на тока 43,46 mA/m² и приложено съпротивление 400Ω. Най-лоши електрохимични показатели са установени в седиментна клетка Вариант 5 (торф). Максималната достигната плътност на мощността е 3,69 mW/m² при плътност на тока 23,56 mA/m². Лошите резултати при Вариант 5 се дължат на високото съдържание на биогенни и микро елементи в субстрата, от където и увеличената проводимост на разтвора. Тъй като от проведения експеримент се установи, че ефективността на седиментна клетка - вариант 2 е най-висока, като субстрат за растителните седиментни микробни горивни клетки бе избрана смес от седимент и торф в съотношение 3:1.

След двумесечен период на вегетация, в РСМГК са определени основни електрически параметри, pH, окислително-редукционен потенциал, електропроводимост, перманганатна окисляемост и концентрация на биогенни елементи във водите (фосфати, нитрати и амониев азот)(Таблица 4).

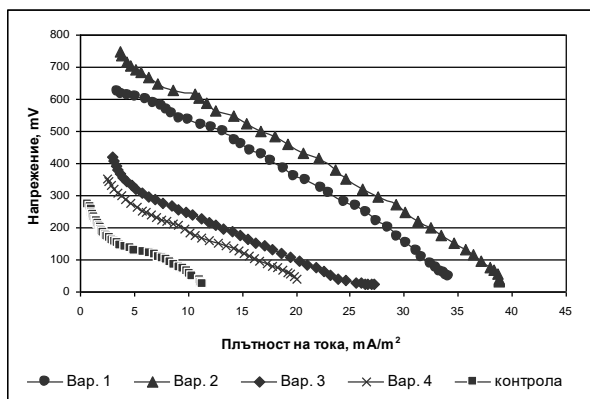
Таблица 4. Основни химични параметри на РСМГК-и

Вар.	pH	Eh, mV	ЕС, mS/cm	ПО, mg/l	PO ₄ ³⁻ , mg/l	NO ₃ ⁻ , mg/l	NH ₄ ⁺ , mg/l
1	6,68	310	1,1	27,02	3,46	1,25	4,66
2	6,7	349	0,76	27,87	2,06	0,8	2,92
3	6,44	335	0,68	20,63	3,75	0,97	4,25
4	6,64	290	0,71	47,15	4,69	1,33	7,55
5	6,53	276	1,12	37,02	5,04	2,58	6,73

При всички варианти pH на водата в повърхностната зона е в диапазона 6.44 – 6.7. По-окислителни условия (Eh в интервала 310 – 349 mV) са установени във вариантите с висши растения, което е свързано с по-интензивни процеси на фотосинтеза. Данните за перманганатна окисляемост показват, че при тези варианти концентрацията на разтворени органични вещества е по-ниска от варианта с водорасли и контролата. Най-високи стойности на този параметър са установени във водите на вариант 4 – водорасли, вероятно вследствие на отделени от тези организми органични съединения. В сравнение с

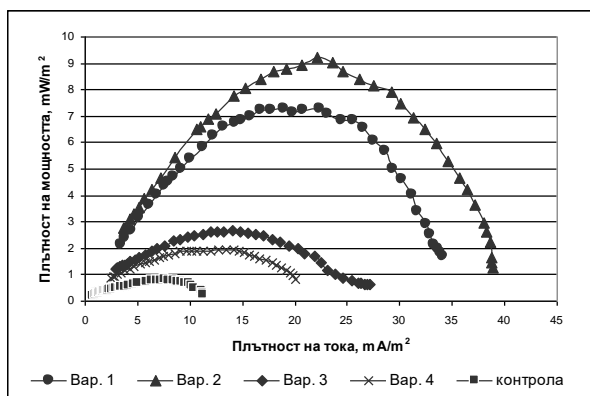
контролата концентрациите на всички биогенни елементи са по-ниски, което се дължи на асимилацията им от вегетиращите растителни видове и алги.

Данни за измерени електрически параметри на представени на фигури 5 и 6. Максимални стойности на напрежение и плътност на мощността са установени във вариант 2 - двуредна острица (*Carex disticha*). Напрежението при отворена верига при този вариант е 791 mV. Максимална плътност на мощността - 9,2 mW/m² е установена при приложено напрежение 200 Ω.



Фиг. 5. Сравнение на напрежения от поляризационни криви на различните варианти

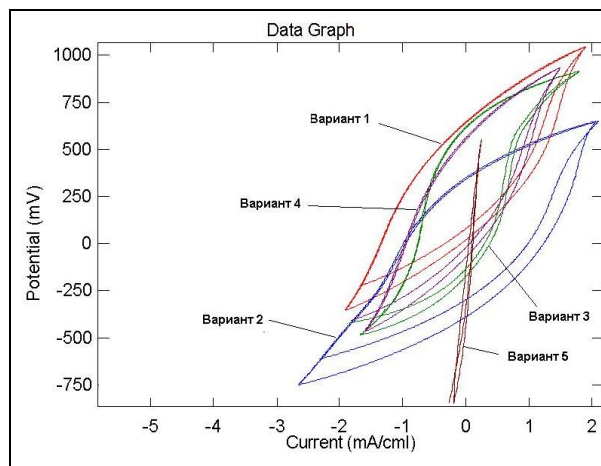
По-ниски стойности на горепосочените параметри са установени във вариант 1 -остра острица (*Carex acuta*). Със значително по-ниско напрежение и плътност на мощността се характеризираха растителните седиментни горивни клетки варианти 3 (теснолистен папур (*Typha angustifolia*) и 4 (алги), но от фигурата се вижда, че наличието на фотосинтезиращи организми е от ключово значение за създаване на потенциал между аеробната и анаеробната зона.



Фиг. 6. Сравнение на плътност на мощността от поляризационни криви на различните варианти

Най-ниска максимална стойност на плътността на мощността - 0,8 mW/m² е установена в контролата, при която няма вегетация на фотосинтезиращи организми.

Подобни изводи са направени и от цикличните волт-амперни характеристики на петте варианта растителни седиментни клетки представени на фигура 7.



Фиг. 7. Сравнение на цикличните волт-амперни характеристики на петте варианта РСМГК

Получените резултати от цикличните волт-амперни характеристики на растителните седиментни микробни горивни клетки допълнително потвърждават заключението, че от петте варианта РСМГК, най-ефективна е Вариант 2 – Двуредна острица (*Carex disticha*). От фигура 7 се установява че, амплитудите на потенциалите при другите четири варианта са по-ниски, същото се установява и за площите на получените хистерезиси. От анализа на СВА-диаграмите може да се направи извода, че най-лоши електрохимични характеристики се установяват при Вариант 5 – контрола.

Изводи

От проведените изследвания са получени резултати по отношение влиянието на субстрата (различно съотношение седимент:торф) в седиментни микробни горивни клетки. С най-добри параметри се характеризира варианта със съотношение седимент:торф - 3:1. При тази седиментна клетка беше достигната максимална плътност на мощността от 17.56 mW/m², при плътност на тока 43.46 mA/m² и товарно съпротивление 100Ω. Получените резултати са използвани при избор на субстрат за конструиране на растителни седиментни микробни горивни клетки.

В изработените РСМГК след двумесечен период на вегетация се установи, че окислително-редукционния потенциал има по-високи стойности (в интервала 310 – 349 mV) във вариантите с висши растения, което е свързано с по-интензивни процеси на фотосинтеза. Максимални стойности на напрежение и плътност на мощността са установени във вариант 2 - двуредна острица (*Carex disticha*). Напрежението при отворена верига при този вариант е 791 mV, а максималната плътност на мощността - 9,2 mW/m² е изчислена при товарно съпротивление от 200 Ω. Със значително по-ниско напрежение и плътност на мощността се характеризираха седиментната горивна клетка с алги и контролата. Получените резултати от цикличните волт-амперни характеристики на РСМГК също потвърждават заключението, че при вегетацията на вида двуредна острица (*Carex disticha*) се постигат най-добри показатели – максимални амплитуди на потенциалите и площ на получения хистерезис.

Литература

- Bardarov I., Hubenova Y., Mitov M. Sediment microbial fuel cell utilizing river sediments and soil. *Bulgarian Chemical Communications*, Volume 45, Special Issue A (pp. 223 – 226) 2013.
- Bojun Xu, Zheng Ge, Zhen He. Sediment microbial fuel cells for wastewater treatment: challenges and opportunities. *Environmental Science - Water Research & Technology*. 2015, 1, 279 p.
- Kothapalli Ananta, Sediment microbial fuel cell as sustainable power resource, *UWM Digital Commons*, University of Wisconsin-Milwaukee, December 2013.
- Kwong-Yu Chan, Chi-Ying Vanessa Li. *Electrochemically enabled sustainability - Devices, materials and mechanisms for energy conversion*. New York, CRC Press, 2014. 100 – 102 p.
- Mahesh.S, Tadesse Desalegn, Melkamu Alemayehu, Evaluation of photosynthetic microbial fuel cell for bioelectricity production. *Indian Journal of Energy*, Vol: 2, Issue: 4 April 2013, ISSN 2278-9278.
- Peeva Gergana, Yemendzhiev Husein, Bonev Bogdan, Nenov Valentin. Investigation of sediment microbial fuel cells operation with algae bio-cathode. *Management and education*, Vol. VIII (4), 2012.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. "Инженерна геоекология".

HIGHLY-LUMINESCENT CARBON NANOPARTICLES AS SENSORS FOR MONITORING OF HEAVY METALS

Polina Mladenova, Alexandre Loukanov, Anatoliy Angelov

Laboratory of Engineering NanoBiotechnology, Department of Eng. Geocology, University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski" – Sofia, Bulgaria

ABSTRACT. Here we develop highly-luminescent carbon nanoparticles as sensor for monitoring of heavy metals in aqueous solutions in microscopic scale objects. The sensor systems possess selectivity and sensitivity towards the detection of some biologically important metal ions as Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} and etc. To achieve this goal the nanoparticles were synthesized by microwave assisted pyrolysis. Their quantum yield is over 50 % and with blue photoluminescence peak at 450 nm wavelength. The nanoparticles at fixed concentration were tested on various soluble metal ions. For first time the observed chemically induced fluorescence was detected by fluorescence microscope and CCD camera. Thus it enables to measure the generated signal in microscopic objects by software ImageJ. The results revealed that the surface of carbon nanoparticles exhibit high sensor affinity to pH of sample solution and some dissolved ions.

Keywords: carbon nanoparticles, sensor systems, fluorescence imaging

ВИСОКО ЛУМИНИСЦЕНТНИ ВЪГЛЕРОДНИ НАНОЧАСТИЦИ КАТО БИОСЕНЗОРИ ЗА МОНИТОРИНГ НА ТЕЖКИ МЕТАЛИ

Полина Младенова, Александър Луканов, Анатолий Ангелов

Лаборатория инж. нанобиотехнология, Катедра „Инженерна геоекология“, Минно-геоложки университет „Св.Иван Рилски“ – София, България

РЕЗЮМЕ. В този доклад са разработени високо луминисцентни въглеродни наночастици, като сензори за мониторинг на тежки метали във водни разтвори в микроскопични по размер обекти. Сензорните системи притежават селективност и чувствителност при детекцията на някои биологично важни метални йони, като Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и др. За да се постигне тази цел наночастиците бяха синтезирани чрез микровълнова пиролиза. Техният квантов добив е над 50 % и пика на тяхната синя луминисценция е с дължина на вълната 450 nm. Наночастиците при фиксирана концентрация бяха тествани с различни разтворими метални йони. За първи път наблюдаваната химическа индуцирана флуоресценция беше детектирана чрез флуоресцентен микроскоп и CCD камера. По този начин се дава възможност за измерване на генерирания сигнал в микроскопични обекти чрез софтуера ImageJ. Резултатите показват, че повърхността на наночастиците проявява висок сензорен афинитет към pH на пробата и някои разтворени йони

Ключови думи: въглеродни наночастици, сензорни системи, флуоресцентно изобразяване

Introduction

Among several methods for biosensing of heavy metals, fluorescence is a broadly used characterization technique, because of its characteristics such as high sensitivity, simple and fast response. Fluorescence is a form of luminescence which is the light emitted by a substance that absorbed light or electromagnetic radiation. The observed fluorescence of the studied carbon nanomaterial is a form of electronic phenomenon of molecules which contain π -electrons. When the molecules having conjugated π -electrons absorb light radiation, the π -electrons firstly jump from the ground state to higher energy state. To be capable of fluorescing, the majority of electrons go from the higher vibrational levels to the lowest one and are ready for radiative emission back to the ground state which resulting the emitted fluorescence. The photoluminescence of the C-dots may be the result of the optical selection of various nanoparticle size and the emissive traps on the C-dots surface.

in the past few years the carbon nanodots, so called C-dots a kind of novel nanomaterial, that are inspiring increasing attention among researchers. C-dots are defined as a form of nanoparticles with features of discrete, quasi-spherical and size usually below 10 nm. C-dots will be one of the ideal eco-friendly nanosensors due to their unique advantage of low cytotoxicity, thus imparting them with favorable property of biocompatibility. Microwave route has been demonstrated to be a green and effective synthesis route for C-dots production and highly studied in the past few years [1,7]. In addition to the excellent fluorescent activity, the as-prepared carbon nanodots are also envisioned to be of great sensitivity and selectivity in tracking and detection of some metal ions in water [6,8]. In this study, we established the C-dots fluorescence based nanosensor, which sense metal ions [2-5,9] in fixed plant cells. Carboxylate and amine functionalized C-dots are acted as fluorescence probes for detection of iron ions.

Experimental Procedures

Synthesis of carbon nanodots by microwave assisted pyrolysis

Citric acid (1 g) was diluted with 10 ml distilled water and ethylenediamine (0.2 ml, 0.18 g) was injected to the solution under vigorous stirring. The clear transparent solution mixture became a yellowish brown gum after microwave irradiation for 3 minutes at microwave oven (750 W), as shown on Fig. 1. The carbonization proceeded very fast and no inorganic salt or acid was needed. When cooled down to room temperature, the obtained yellowish brown solid was dissolved in Milli-Q and dialyzed against pure water through a dialysis membrane (MWCO of 100 - 500 Da) for 3 days [5]. Finally, 50 ml red-brown aqueous solution containing both, reaction precursor and C-dots was obtained and the nanoparticles were purified by dissolving in acetone (water : acetone = 2 : 13) and centrifuged (2500 rpm, 10 min). Finally, the obtained precipitate pellets were collected and vacuum-dried at room temperature.

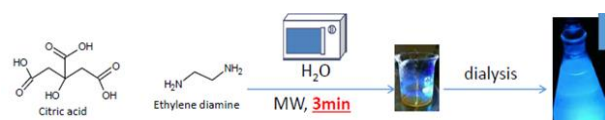


Fig. 1. Synthesis of carbon nanodots by microwave assisted pyrolysis

Preparation of cell culture

Tobacco cells were cultured in Murashige-Skoog (MS) medium on rotated 110 rpm by rotary shaker. MS medium contain various ions and vitamins, as shown on Table 1:

Table 1.

Components of MS medium

Micro element	Amount (mg/L)
CoCl ₂ .6H ₂ O	0.025
CuSO ₄ .5H ₂ O	0.025
FeNaEDTA	36.70
H ₃ BO ₃	6.20
KI	0.83
MnSO ₄ .H ₂ O	16.90
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0.25
ZnSO ₄ .7H ₂ O	8.60
Macro elements	
CaCl ₂	332.00
KH ₂ PO ₄	170.00
KNO ₃	1900.00
MgSO ₄	180.54
NH ₄ NO ₃	1650.00
Vitamins	
Glycine	2.00
Myo-Inositol	100.00
Nicotinic acid	0.50
Pyridoxine HCl	0.50
Thiamine HCl	0.10

Staining protocol

First, the cells were incubated for 4 days in MS culture medium. After that the obtained suspension was centrifuged and washed twice with MS medium. Second, such prepared cells were incubated with each C-dots (20 mg/ml) at ambient

temperature for several hours. Finally, the labeled cells were fixed glutaraldehyde and washed with Milli-Q to remove the excess of C-dots.

Future, the prepared cells were teated with HEPES buffer solution, which contains iron ions with different concentrations. Fluorescent and transmission images were takken by light optical microscope BX53 (Olympus).

Result and discussion

Optical characterization of carbon nanodots

The absorbance and photoluminescence spectra of C-dots are shown on Fig. 2.

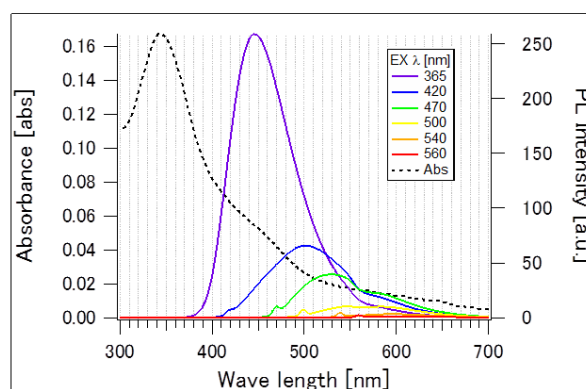


Fig. 2. Absorbance and photoluminescence spectra of bare C-dots, prepared by microwave assisted pyrolysis

On the absorbance spectrum there is one main peak at 350 nm with a tail extended to 500 nm. This broad peak is attributed to $n \rightarrow \pi^*$ transition, which correspond to the carbonyl / amine functional groups on the nanoparticle surface. It might shift to longer wavelength depending on the pH of the solution. Fluorescence spectra of C-dots were recorded at different excitation wavelength and the resultant fluorescence spectra obviously represent that C-dots have multi-emission nature and depending on the excitation wavelengths. Upon C-dots excitation varying from 320 to 450 nm, the emitted fluorescence maximum was red shifted from 420 to 520 nm and higher fluorescence intensity was observed at 340 nm excitation [2].

Detection of metal ions

The photoluminescence intensity of the C-dots was significantly quenched when HEPES buffer with Fe³⁺ is applied. The intensity was found to decrease with increasing concentration of Fe³⁺ ions, but peaking at the same position even in the presence of highest iron concentration. The observed fluorescence quenching of the nanoparticles may be due to non-radiative electron transfer from the excited state of the C-dots to the d-orbital of Fe³⁺ ion, as it is shown on Fig. 3. The quenching rate constant reveals that the high efficiency of quenching process is in the excited state and it suggesting that the Fe³⁺ ions plausibly coordinate with -COOH groups on the carbon nanodot surface. When the concentration keeps increasing, the relation Stern-Volmer (S-V plot) begins to deviate from linearity, indicating rhat the observed quenching process may be due to both dynamic and static process.

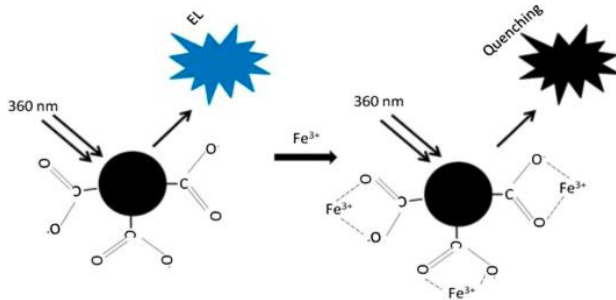


Fig. 3. Schematic representation of the quenching of nanoparticle photoluminescence and the sensing process of metal ions with C-dots

Biosensing of iron (III) ions in plant cells

On figures 4 and 5 are shown fluorescence microscopic images of labeled with C-dots plant cells.

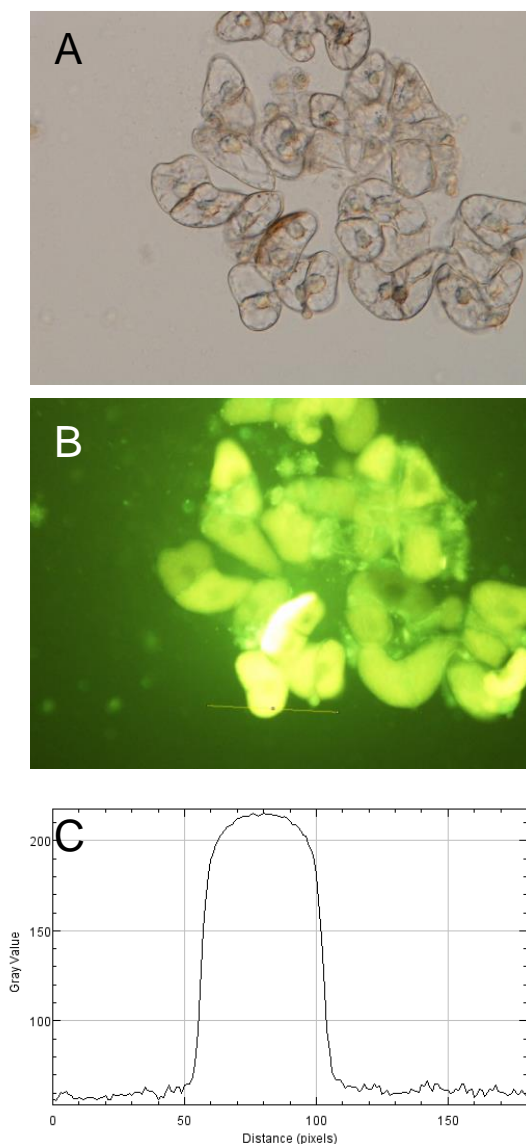


Fig. 4. Control experiment: labeled plant cells with carbon nanodots, fixed and washed with Milli-Q. (A) light microscopic image, (B) fluorescence microscopic image and (C) plot profile of the microscopic image

The cells are first labeled with carbon nanodots and after that fixed with 2 % solution of glutaraldehyde. In the control experiment the labeled cells are further washed with ultra pure

water. As it is shown on fig. 4 they have very high photoluminescence under irradiation in light microscope. As it is shown on fig. 4C the plot profile of the image possess very high peak (over 200 units). It corresponds to the high quantum yield of the nanoparticles. Nevertheless, if the labeled cells are treated with solution contains iron (III) ions in buffer solution with concentration 10 mg/L there is a strong quenching of the photoluminescence, as it is shown on fig. 5. The intensity of the profil plot on fig. 5C is significantly lower (around 50 units) in comparison with the control experiment. The reason for this quenching effect is the interaction between carboxyl groups on nanoparticle surface with the iron ions and the followed formation of complex compounds as it was shown on fig. 3. The decreasing of the photoluminescence in the labeled cells is linearly depended of the iron concentration. This is an evidence for the biosensing properties of carbon nanodots for detection of heavy metals within individual microorganism.

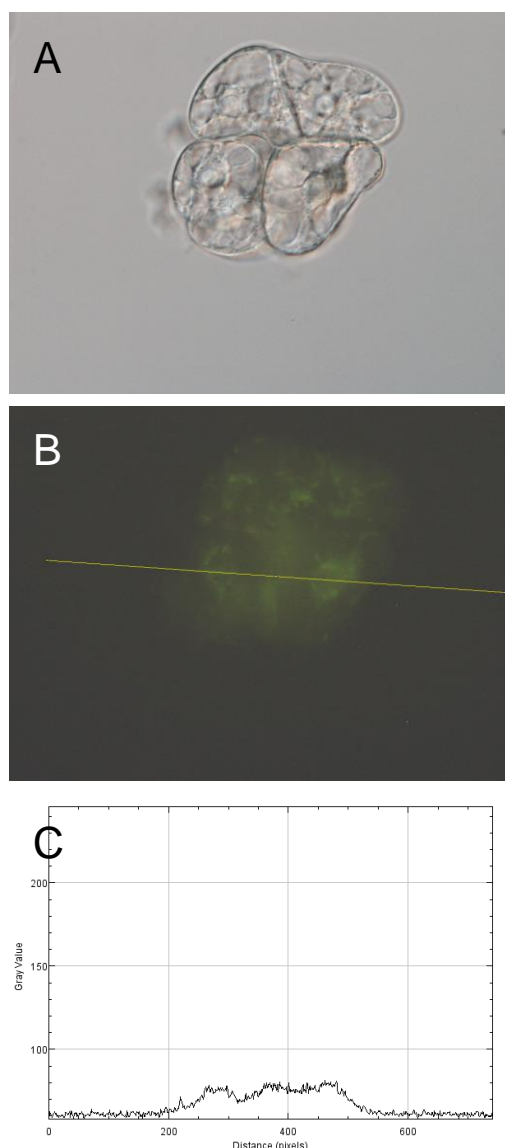


Fig.5. Biosensing experiment: labeled plant cells with carbon nanodots, fixed and treated with iron (III) ions in buffer solution. (A) light microscopic image, (B) fluorescence microscopic image and (C) plot profile of the microscopic image

Conclusion

In this report we developed carbon nanodots as biosensors for detection of heavy metals. Their quantum yield values are linearly depended from the concentration of the iron (III) ions in HEPES buffer. Due to this reason the concentration of Fe³⁺ in individual cells can be detected by the correlation between the obtained fluorescence image and its plot profile produced by the software ImageJ.

Acknowledgment

The authors are thankful to the laboratory of Nakabayashi and Yoshikawa, Saitama University - Japan for the providing of the plant cells used in this project.

References

- [1] Baker SN, Baker GA, Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights, *Angew Chem Int Ed Engl.* 2010 Sep 10;49(38):6726-44
- [2] Clarkson T.W., Magos L., The toxicology of mercury and its chemical, *Crit. Rev. Toxicol.*, 36 (2006), pp. 609–662
- [3] Glebov E.M., Pozdnyakov I.P., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Zhang X., Wu F., Intermediates in photochemistry of Fe(III) complexes with carboxylic acids in aqueous solutions, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 10 (2011), pp. 425–430
- [4] Loukanov Alexandre, Sekiya Ryota, Yoshikawa Midori, Kobayashi Naritaka, Moriyasu Yuji, Nakabayashi Seiichiro, Photosensitizer-Conjugated Ultrasmall Carbon Nanodots as Multifunctional Fluorescent Probes for Bioimaging
- [5] Lin Y., Tseng W.L., Ultrasensitive sensing of Hg²⁺ and CH₃Hg⁺ based on the fluorescence quenching of lysozyme type VI-stabilized gold nanoclusters, *Analytical Chemistry*, 82 (2010), pp. 9194–9200
- [6] Roy Prathik, Chen Po-Cheng, Periasamy Arun Prakash, Chen Ya-Na and Chang Huan-Tsung, Photoluminescent carbon nanodots: synthesis, physicochemical properties and analytical applications
- [7] Shoujun Zhu, Qingnan Meng, Lei Wang, Junhu Zhang, Yubin Song, Han Jin, Kai Zhang, Hongchen Sun, Haiyu Wang, and Bai Yang, Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging
- [8] Xu Wu, a Fei Tian, Wenxue Wang, Jiao Chen, Min Wu, and Julia Xiaojun Zhao, Fabrication of highly fluorescent graphene quantum dots using L-glutamic acid for in vitro/in vivo imaging and sensing
- [9] Zhi Yang, Zhaohui Li, Minghan Xu, Yujie Ma, Jing Zhang, Yanjie Su, Feng Gao, Hao Wei*, Liying Zhang, Controllable Synthesis of Fluorescent Carbon Dots and Their Detection Application as Nanoprobes

The article has been recommended for publication by department "Engineering geoecology".

APPLICATION OF CARBON QUANTUM DOTS FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

Ivan Nikolov, Alexandre Loukanov, Anatoliy Angelov

Laboratory of Engineering NanoBiotechnology, Department of Eng. Geoecology, University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski" – Sofia, Bulgaria

ABSTRACT. The emergence of quantum dot-sensitized solar cells (QDSSCs) has provided an alternative way to harvest sunlight for energy conversion. Efficiency of a QDSSC depends on the fabrication method of the quantum dots, morphology of the photoanode, type of electrolyte used and the choice of the counter electrode. It is therefore, imperative for engineering of materials and optimization of the fabrication method for the improvement of QDSSCs performance. As a new class of fluorescent carbon nanomaterials, carbon quantum dots (CQDs) possess the attractive properties of high stability, good conductivity, low toxicity, environmental friendliness, simple synthetic routes as well as comparable optical properties to quantum dots. CQDs can be used as photosensitizer in dye-sensitized solar cells and the photoelectric conversion efficiency is significantly enhanced. A novel synergistic photosensitized mechanism is proposed for the obtained hybrid CQDs/TiO₂ energy conversion system. It is based on a design of new generation C-dots with higher corrosion stability, charge transportation and controlled photocatalytic properties for oxygen reduction reaction, especially in terms of band gap energy, chemical composition and surface modification. The advantages of C-dots as a promising alternative of the expensive and unsustainable Ru-complex sensitizers are enhanced power conversion efficiency, good photoinduced electron transfer ability, environmental friendliness and lower cost of fabrication. This is a new direction for improving the efficiency of solar cells.

Keywords: quantum dots, carbon nanomaterials, photosensitizer, solar cells.

ПРИЛАГАНЕ НА ВЪГЛЕРОДНИ КВАНТОВИ ТОЧКИ В РАЗВИТИЕТО НА ОРГАНИЧНИТЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛНИ СЛЪНЧЕВИ КЛЕТКИ

Иван Николов, Александър Луканов, Анатолий Ангелов

Лаборатория инж. нанобиотехнология, Катедра „Инженерна геоекология“, Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“ – София, България

РЕЗЮМЕ. Появата на квантова точка-чувствителни слънчеви клетки (QDSSCs) е осигурило алтернативен начин за улавяне на слънчевата светлина и преобразуването и в енергия. Ефективността на QDSSC зависи от метода на производство на квантови точки, морфология на фотоанода, типа на използвания електролит и изборът на обратния електрод. Това е наложило инженеринг на материали и оптимизация на метода на производство за подобряване на производителността на QDSSCs. Като нов клас от флуоресцентни въглеродни наноматериали, въглероден квантови точки (CQDs) притежават атрактивни свойства на висока стабилност, добра проводимост, ниска токсичност, грижата за околната среда, прости начини за синтез, както и съпоставими с оптичните свойства на квантовите точки. CQDs могат да бъдат използвани като фоточувствителни елементи в бои-чувствителни слънчеви клетки и фотоелектрическата им ефективност на преобразуване е значително подобрена. Фоточувствителен механизъм е предложен за получаване на хибридна CQDs / TiO₂ система за преобразуване на енергия. Тя се основава на дизайна на новото поколение C-точки с по-висока стабилност на корозия, такса транспорт и контролирани фотокаталитичните за редукция на кислород, особено от гледна точка на лента празнина енергия, химичен състав и за промяна на повърхността. Предимствата на C-точки като обещаваща алтернатива на скъпите и неустойчиви Ru-сложни сенсibiliзатори са подобрени енергийна ефективност преобразуване, добър електронен трансфер, грижата за околната среда и по-ниски разходи на производство. Това е нова посока за подобряване на ефективността на соларните клетки.

Ключови думи: квантови точки, въглеродни наноматериали, соларни клетки.

Introduction

Carbon quantum dots (C-dots) have recently emerged as viable alternatives to traditional semiconductor quantum dots because of their facile and low cost synthesis, long term colloidal stability, and low environmental and biological toxicity (Li et al., 2012). The compatible surface chemistry, good solubility in polar solvents and extensive optical absorption throughout the visible and near-infrared wavelength regions render C-dots as potentially useful sensitizers for photovoltaic applications (Mirtchev et al., 2012). N-doped C-dots have attracted much attention because the doping can induce new unique physical and chemical properties of carbon. In this

study, we report that N-doped C-dots can combine with rutile TiO₂ and form hybrid nanocomposites with enhanced photocatalytic activities under visible light irradiation (Zhang et al., 2013). We propose a new synergetic photosensitized mechanism for operation of the dye-sensitized solar cell. A preliminary study shows that under sun illumination (AM 1.5), the open circuit voltage and fill factor values reach 0.44 V and 42 %, respectively, achieving a power conversation efficiency of 0.11 % in the proof-of-concept TiO₂ based solar cell device. N-doping lowered the work function of carbon nanodots, which was responsible for enhanced photocatalytic activity of C-dots/TiO₂ and better quantum dot-sensitized solar cell (QDSSCs) performance.

Experimental Procedures

Preparation of hybrid nanomaterials as energy conversion systems

Carbon nanodots were prepared according to our previous report (Loukanov et al., 2016). Citric acid (1 g) was diluted with 10 ml distilled water and ethylenediamine (0.2 ml, 0.18 g) was injected to the solution under vigorous stirring. The clear transparent solution mixture became a yellowish brown gum after microwave irradiation for 3 minutes at microwave oven (750 W). The obtained yellowish brown solid was dissolved in Milli-Q and dialyzed against pure water through a dialysis membrane. The diazotization reaction was performed in ice bath at temperature between 0 and 5 °C. While 20 mL of concentrated hydrochloric acid was diluted with about 60 g of crushed ice to which 2.5 g sodium nitrite dissolved in 10 mL of water was added. 5 – 7 mL of such prepared nitrous acid (blue color) was added to 20 mL solution of 5-amino-fluorescein with concentration 5 mg/mL (the color of precursor solution was

changed to orange – yellow). The prepared diazonium ion was slowly added dropwise to 20 mL solution of naked CDs (with concentration 20 mg/mL) at alkaline pH (pH ~ 9). The color mixture was changing from light yellow to dark red. The obtained Fluorescein–N=N–CDs were purified from the reaction mixture by centrifugation and washed with acetone (as described above). 200 mg carbon nanodots modified with diazofluorescein (or Fluorescein–N=N–CDs) were dissolved in 2 mL MilliQ water. The prepared aqueous solution was injected in a triple flask, which contains 1 mmol metal chloride (iron or copper) in 50 mL solution of ethylene glycol under Ar atmosphere. The reaction mixture was refluxed for 4 hours at ~ 180 – 190 °C. The color changed from a dark black to a bright yellow in approximately two hours. The resulting solution was then cooled down to room temperature and analyzed. The obtained [Fluorescein–N=N–CDs]Me²⁺ nanoparticles were purified from the reaction mixture by centrifugation and washing with acetone.

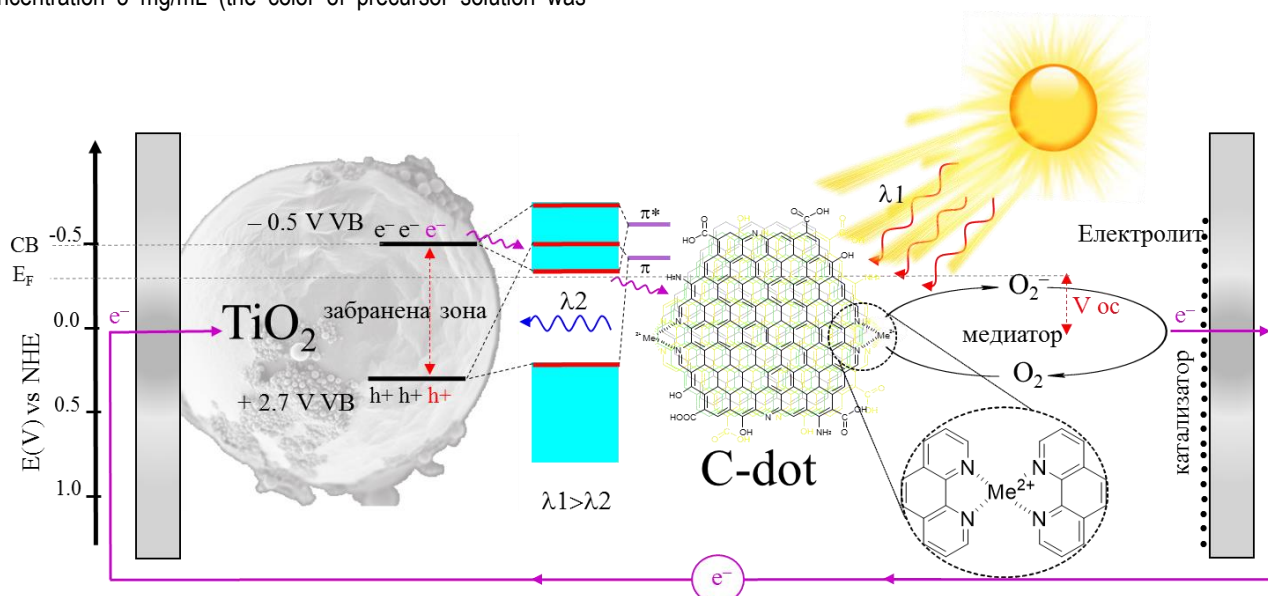


Fig. 1. Schematic drawing of the designed quantum dot-sensitized solar cells showing the principles of operation

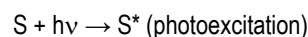
Fabrication of quantum dot-sensitized solar cells

The as-prepared TiO₂ electrode and 22 mg of C-dots were put into 50 ml of distilled water. Then they were hydrothermally treated at 100 °C for 4 h. After that, the C-dots sensitized TiO₂ electrodes were rinsed with absolute ethanol for several times and dried under vacuum. The liquid electrolyte contained: (i) 0.6 M of tetrapropylammonium iodide, 0.1 M of I₂, 0.1 M of KI, 0.5 M of 4-tert-butylpyridine in acetonitrile, or (ii) aqueous buffer solution saturated with oxygen at alkaline pH. QDSSCs were assembled by dropping a drop of liquid electrolyte above the C-dots sensitized TiO₂ porous film electrode. A graphite counter electrode was placed above it. The two electrodes were clipped together and an adhesive was used as sealant to prevent the electrolyte solution from leaking. The device structure of QDSSCs is shown on Fig. 2. *I-V* measurements were obtained by using a solar simulator (Newport) with an AM 1.5 G filter under an irradiation intensity of 100 mW cm⁻². The light intensity was calibrated using a standard silicon photovoltaic solar cell. The active cell area was 0.15 cm².

Result and discussion

Principles of operation of the classical dye-sensitized solar cell

The luminescence studies on dyes adsorbed onto semiconductor electrodes have shown that the excited states could be efficiently quenched on these surfaces. With semiconductors, oxidation of the dye takes place through transfer of an electron from a molecule's excited energy level to the conduction band of the semiconductor. In an electrochemical cell using semiconductor as bulk electrodes, the excited-state charge injection manifests itself as photocurrents, measurable quantitatively under anodic polarization. Exposure of the classic dye-sensitized solar cell assembly to visible light lead to a sequence of reactions. Figure 2 shows schematically these processes. We first consider the reactions that take place at the anode, where the absorption of the light by the dye S leads to formation of its electronically excited state S*:



The molecule in the excited state can decay back to the ground state or undergo oxidative quenching, injecting electrons into the conduction band of TiO₂.

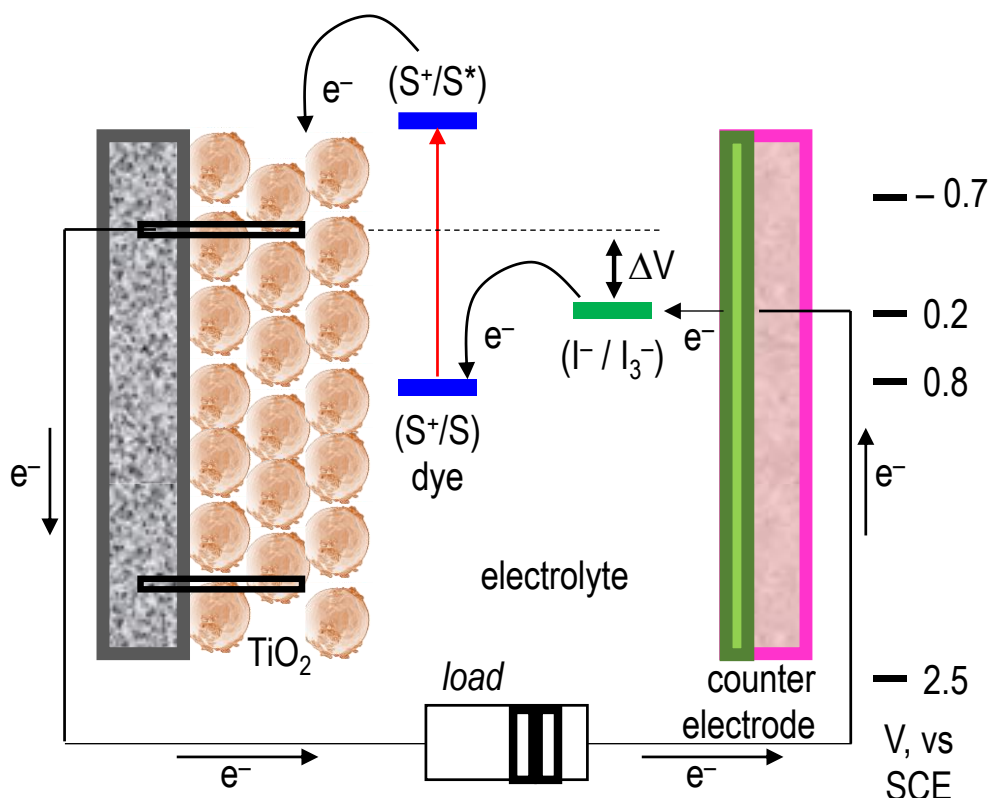
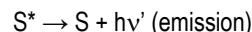
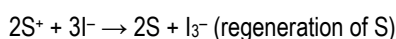
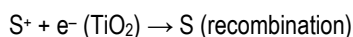


Fig. 2. Schematic drawing of a dye-sensitized solar cell showing the principles of operation

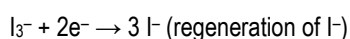
The injected electrons travel through the mesoporous network of particles to reach the back-collector electrode to pass through the external circuit. The oxidized dye is reduced rapidly to the ground state by the donor (iodide) present in the electrolyte:



In the absence of a redox mediator to intercept and rapidly reduce the oxidized dye (S⁺), recombination with the electrons of the titania layer takes place, without any measurable photocurrent:



The electrons reaching the counter-electrode through the external circuit reduce in turn the oxidized iodide (I⁻) so that the entire sequence of electron transfer reactions involving the dye and the redox mediator (I₂⁻) is rendered cyclic:



If cited reactions alone take place, the overall effect of irradiation with sunlight is to drive the electrons through the external circuit, i.e. direct conversion of sunlight to electricity.

Key efficiency parameters of a dye-sensitized solar cell

The spectral response of the dye-sensitized solar cell depends on the absorption properties of the dye. Characterization of the cell depends on a number of experimentally accessible parameters, including the photocurrent and photopotentials measured under different conditions (open and closed circuit, under monochromatic light or sunlight illumination): I_{oc} , V_{oc} , I_{sc} and V_{sc} . The term *incident photon-to-electrical conversion efficiency* is a quantum-yield term for the overall charge-injection collection process measured using monochromatic light (single wavelength source).

Exploiting the excellent optical properties of C-dots, we demonstrated the design of hybrid TiO₂/C-dots complex to harness the use of the full spectrum of sunlight (based on the upconversion luminescence properties of C-dots). Upon illumination of TiO₂/C-dots the hybrid nanocomposite absorb visible light, and then emit shorter wavelength light (325 to 425 nm) via upconversion, which in turn excites TiO₂ to form electron/hole (e⁻/h⁺) pairs as shown on Fig. 3. Consequently, N doping is responsible for enhanced photocatalytic activity of C-dots/TiO₂. The reason is that N doping can lower the work function of carbon nanomaterials.

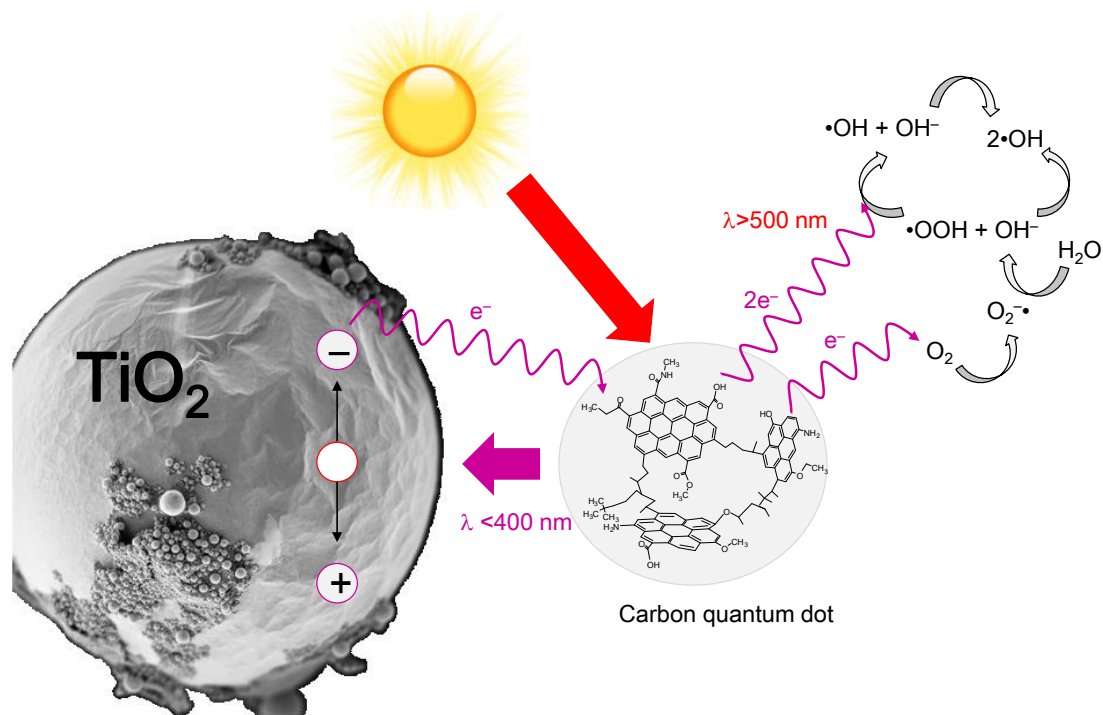


Fig. 3. Proposed photooxidation mechanism of C-dots/TiO₂ hybrid nanocomposite as energy conversion system

The lower work function of N-doped C-dots will produce much barrier between C-dots and TiO₂. When excited by visible light, photogenerated electrons more efficiently transfer to CB of TiO₂ and subsequently convert into other reactive oxidative species. As a result, C-dots/TiO₂ displays higher photocatalytic activity than the control experiment. Therefore, N doping lowers the work function of C-dots, which is probably main reason for enhanced activity.

The solar-cell current voltage and associated parameters show that all hybrid nanocomposite improve the efficiency compared to the uncoated (TiO₂) devices. QDSSCs device has the highest efficiency owing to a combination of relatively high open-circuit voltage (V_{oc}) and short-circuit current (J_{sc}) associated with relatively low series resistance (R_s) and high shunt resistance (R_{sh}), as it is shown in Table 1:

Table 1. Solar-cell parameters of C-dots sensitized TiO₂ solar cells derived from J-V characteristics

Sample	J_{sc} [mAcm ⁻²]	V_{oc} [mV]	FF	PCE [%]	R_s [kΩ]	R_{sh} [kΩ]
Uncoated	0.083	15	0.34	0.0004	0.27	0.30
C-dots	0.690	440	0.42	0.1120	0.85	9.18

The power conversion efficiency of 0.112 % for the QDSSCs device is the best one obtained in our experiments.

Conclusion

We have developed C-dots/TiO₂ quantum dot-sensitized solar cells, which showed a synergetic power conversion activity, due the doping of nitrogen in the nanoparticles. This is attributed to the lower work function, induced by N doping. So, the performance of the device is depended on the absorbance and functional groups on the carbon nanodot surface.

References

- Li, H., Kang, Z., Liu, Y., Lee, S-T., (2012) Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem.* 46, 24230-24253.
- Loukanov, A., Sekiya, R., Yoshikawa, M., Moriyasu, Y., Nakabayashi, S., (2016) Photosensitizer-conjugated ultrasmall nanodots as multifunctional fluorescent probes for bioimaging. *Journal of Phys. Chem.*
- Mirtchev, P., Henderson, E., Soheilnia, N., Yip, C., Ozin, G., (2012) Solution phase synthesis of carbon quantum dots as sensitizers for nanocrystalline TiO₂ solar cells. *J. Mater. Chem.* 22, 1265-1269.
- Zhang, Y. et al., (2013) N-doped carbon quantum dots for TiO₂-based DSSC, *Nano Energy*, 5, 545-552.

The article has been recommended for publication by department "Engineering geocology".

IN SITU BIOREMEDIATION OF A SOIL HEAVILY CONTAMINATED WITH NON-FERROUS METALS AND ARSENIC

Plamen Georgiev, Irena Spasova, Marina Nicolova, Stoyan Groudev

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

ABSTRACT. Two experimental plots of an acidic soil heavily contaminated with non-ferrous metals (mainly copper, zinc and cadmium) were treated in situ under real field conditions using the activity of the indigenous soil microflora. This activity was enhanced by suitable changes of some essential environmental factors such as pH and water, oxygen and nutrient contents of the soil. The treatment was connected with solubilization and removal of contaminants from the top soil layer (horizon A) due to the joint action of the soil microorganisms (mainly of the acidophilic chemolithotrophic bacteria) and the leach solutions used to irrigate the soil (diluted sulphuric acid). The dissolved contaminants were removed from the soil profile of one of the plots (№ 1) through the drainage effluents. The dissolved contaminants in the plot № 2 were transferred to the deeply located soil subhorizon B₂ where they were precipitated as the relevant insoluble sulphides as a result of the activity of the sulphate-reducing bacteria inhabiting this soil subhorizon. This activity was enhanced by injecting water solutions of dissolved organic compounds (lactate and acetate) and ammonium and phosphate ions through vertical boreholes to this soil subhorizon).

Keywords: soil cleaning, heavy metals, arsenic, soil microflora

БИОРЕМЕДИАЦИЯ IN SITU НА ПОЧВА ТЕЖКО ЗАМЪРСЕНА С ЦВЕТНИ МЕТАЛИ И АРСЕН

Пламен Георгиев, Ирена Спасова, Марина Николова, Стоян Грудеев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, България

РЕЗЮМЕ. Два експериментални участъка на кисела почва, тежко замърсена с цветни метали (главно мед, цинк и кадмий) и арсен бяха третираны in situ при реални полеви условия, използвайки активността на естествената почвена микрофлора. Тази активност беше повишена посредством подходящи промени на някои основни екологични фактори като рН и съдържания на вода, кислород и хранителни вещества в почвата. Третирането на почвата беше свързано с разтваряне и отстраняване на замърсители от горните почвени пластове (горизонт А) поради съвместното действие на почвените микроорганизми (главно на ацидофилните хемолитотрофни бактерии) и на излугващите разтвори, използвани за оросяване на почвата (разредена сярна киселина). Разтворените замърсители бяха отстранени от почвения профил на единия от участъците (№ 1) чрез дренажните води. Разтворените замърсители в участък № 2 бяха оставени да се придвижат до дълбоко разположения почвен подгоризонт В₂, където бяха утаени като съответните неразтворими сулфиди в резултат на активността на сулфатредуциращите бактерии, обитаващи този почвен подгоризонт. Тази активност беше повишена чрез инжектиране на водни разтвори на разтворени органични съединения (лактат и ацетат) и амониеви и фосфатни йони през отвесни сондажи, достигайки до този почвен подгоризонт.

Ключови думи: пречистване на почви, тежки метали, арсен, почвена микрофлора

Introduction

The large commercial-scale operations for dump and even for heap bioleaching of ores of non-ferrous metals and uranium are often connected with contamination of environment with several toxic elements. The remediation of waters and especially of soils contaminated with such pollutants is a difficult problem (U.S. Environmental Protection Agency, 1991). Traditional efforts to manage such soils until recently focused on their removal by extraction followed by off-site treatment/disposal as well as on the in situ monitored natural attenuation or passive capping using the installation of clean, inert material over the contaminated soil. However, the application of some in situ methods based on the chemical and/or biological removal of such toxic contaminants is steadily increasing due to their effectiveness and less expensive and less risky management (Knox et al., 2008; Groudev et al., 2010). Some data about the in situ bioremediation of a soil heavily contaminated with non-ferrous metals and arsenic are shown in this paper.

Materials and Methods

The soil used in this study was a typical leached cinnamonic soil heavily polluted with non-ferrous metals (mainly Cu, Zn and Cd) and arsenic. The soil profile was 125 cm deep (horizon A, 25 cm; horizon B, 75 cm; horizon C, 20 cm) and was underlined by intrusive rocks with a very low permeability. Data about the chemical composition and some essential geotechnical parameters of the soil are shown in Table 1. The contaminants were located mainly in the horizon A (Table 2).

Two experimental plots of the soil with a size of 120 m³ each were treated under real field conditions. The treatment was connected with solubilization and removal of contaminants from the horizon A due to the joint action of the soil microorganisms (mainly of the acidophilic chemolithotrophic bacteria) and the leach solutions used to irrigate the soil. These solutions consisted of water acidified to pH 2.5 - 3.5 and containing ammonium and phosphate ions in amounts sufficient to maintain their concentrations in the soil pore solutions at about 30 and 15 mg/l, respectively.

Table 1.
Characteristics of the soil in the plot before and after the treatment

Parameters	Before treatment	After treatment	Parameters	Before treatment	After treatment
Chemical composition, %			pH (H ₂ O)	4.11	2.85
SiO ₂	76.5	77.2	Net neutralization potential (kg CaCO ₃ /t)	-35.0	-18.7
Al ₂ O ₃	14.6	14.2	Bulk density (g/cm ³)	1.54	1.50
Fe ₂ O ₃	3.20	2.62	Specific density (g/cm ³)	2.64	2.58
P ₂ O ₅	0.05	0.07	Porosity (%)	54	51
K ₂ O	2.26	1.94	Permeability (cm/h)	15.4	12.5
N total	0.10	0.11	Particle size, mm (%)		
S total	1.50	0.80	>1.00	3.2	2.1
S sulphidic	1.20	0.62	1.00 - 0.25	28	19.8
Carbonates	0.17	0.03	0.25 - 0.01	50.9	53.2
Humus	1.69	1.43	<0.01	25.1	24.9

Table 2.
Content of contaminants in the horizon A of the soil treated in the experimental plots

Parameters	Cu	Zn	Cd	As
Contents of contaminants, ppm				
Before treatment	484	520	6.4	82
After treatment	64	82	0.8	15
Permissible levels for soils with pH<6.0	80	200	1.5	25
Permissible levels for soils with pH 6.0 - 7.4	150	320	2.0	25
Bioavailable fractions, ppm				
a) By DTPA leaching				
Before treatment	195	137	0.8	32
After treatment	19	11	0.07	3.5
b) By EDTA leaching				
Before treatment	156	80	0.41	23
After treatment	7.7	6.2	0.07	2.1
Easily leachable fractions, ppm				
Before treatment	305	245	1.7	42
After treatment	15	19	0.12	2.8
Inert fractions, ppm				
Before treatment	82	73	0.65	12
After treatment	77	70	0.59	11

The composition and irrigation rate of the leaching solutions were adjusted in connection with the levels of the local natural rain fall and temperature to maintain the water-filled porosity in the horizon A at about 60 - 70% and the pH of the soil pore solutions within the range of about 2.8 - 3.2. The upper layers (horizon A) were ploughed periodically to enhance the natural aeration.

The contaminants dissolved in the first plot (№1) were removed from the soil profile through the drainage effluents. The pregnant drainage effluents were collected in a collector pond and then were treated by a constructed wetland located near the soil plots. The contaminants dissolved in the plot №2 were transferred to the deeply located soil horizon B where they were precipitated as the relevant insoluble sulfides as a result of the activity of the indigenous sulfate-reducing bacteria. This activity was enhanced by injecting water solutions of dissolved organic compounds (lactate and acetate) and ammonium and phosphate ions through vertical boreholes to this soil horizon. Regardless of the removal of contaminants, the relatively barren drainage solutions from the plot №2 were also treated by the constructed wetland.

The isolation, identification and enumeration of microorganisms, as well as the determination of the bacterial activity in situ, were carried out by methods described elsewhere (Groudev et al., 2010; Karavaiko et al., 1988; Escobar et al., 2008; Sanz and Köchling, 2007).

Results and Discussion

The leaching of contaminants in the horizon A was very efficient and within a period about 9 months (from March to November to avoid the cold winter months in Bulgaria) their concentrations were decreased below the relevant permissible levels (Table 2). The treatment was connected with considerable changes in the composition of the soil microflora (Table 3). The mesophilic acidophilic chemolithotrophic bacteria related to the species *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *At. thiooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans* became the prevalent microorganisms in the horizon A (Table 3). These bacteria were able to oxidize the sulphide minerals present in the soil and to solubilize their metal components. The non-ferrous metals (Cu, Zn, Cd) and arsenic were solubilized mainly in this way and as the relevant cations were removed from this soil horizon.

Table 3.

Microorganisms in the soil horizon A before and during the leaching of contaminants

Microorganisms	Before treatment	During treatment
	Cells/g dry soil	
Aerobic heterotrophic bacteria	$10^4 - 10^7$	$10^3 - 10^5$
Acidophilic chemolithotrophs oxidizing Fe^{2+} and/or S^0	$10^2 - 10^4$	$10^5 - 10^7$
Chemolithotrophs able to oxidize S^0 at pH 4 - 9	$10^3 - 10^5$	$10^1 - 10^3$
Nitrifying bacteria	$10^2 - 10^3$	$10^1 - 10^2$
Fungi	$10^1 - 10^3$	$10^1 - 10^2$

The activity of the chemolithotrophic bacteria depended on some essential environmental factors such as pH and temperature (Table 4), presence of essential nutrients (mainly sources of N and P), as well as on the levels of soil humidity and aeration.

Table 4.

Microbial activity in situ at different environmental conditions in the experimental plots

Sample and conditions of testing	Fe^{2+} oxidized for 5 days, g/l	$^{14}CO_2$ fixed for 5 days, counts/min.g
Soil suspensions in 10K nutrient medium with pH 3.7 + Fe^{2+} (10g/l) at 9 – 12 °C	0.71 – 1.59	1700 - 3200
Soil suspensions in 10K nutrient medium with pH 3.7 + Fe^{2+} (10g/l) at 15 – 18 °C	1.98 - 4.86	3600 - 8100
Soil suspensions in 10K nutrient medium with pH 3.7 + Fe^{2+} (10g/l) at 20 – 23 °C	2.55 - 6.82	4100 - 12200
Soil suspensions in 10K nutrient medium with pH 3.0 + Fe^{2+} (10g/l) at 9 – 12°C	1.55 - 3.32	3700 - 7200
Soil suspensions in 10K nutrient medium with pH 3.0 + Fe^{2+} (10g/l) at 15 – 18 °C	2.84 - 6.44	4300 - 12000
Soil suspensions in 10K nutrient medium with pH 3.0 + Fe^{2+} (10g/l) at 20 – 23°C	3.07 - 8.15	4600 - 15500

The removal of contaminants from the pregnant drainage solutions generated in the horizon A of the experimental soil plots by treatment outside the soil plot № 1 and by treatment inside the soil plot № 2 was very efficient and the exact choice of the more attractive variant depends on several factors, some of which are not directly connected with the type of the soil and the kind and the concentration of the contaminants. In any case, after the end of the operation for removal or detoxification of the contaminants, the treated soils are subjected to some conventional melioration procedures such as liming (if necessary), grassing, moulching, addition of fertilizers and animal manure as well as periodic ploughing and irrigation.

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.

Groudev, S.N., Spasova, I.I., Nicolova, M.V. and Georgiev, P.S., 2010. In situ nioremediation of contaminated soils in uranium deposit, Hydrometallurgy, 104, 518 – 523.

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.

Knox A.S., Paller M.H., Reible D.D., Ma X, Petrisor I.G., 2008. Sequestering agents for active caps— remediation of metals and organics. Soil Sediment Contam 17, 516-532.

Sanz, J.I. and Köchling, T., 2007. Molecular biology techniques used in wastewater treatment: an overview, Process. Biochem., 42, 119 – 133.

U.S. Environmental Protection Agency, 1991., Description and Sampling of Contaminated Soils A Field Pocket Guide (EPA/625/12 – 91/002 Technology Transfer), Centre for Environmental Research Information, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio.

The article has been recommended for publication by department "Engineering geology"

MECHANISMS OF BIOLOGICAL OXIDATION OF URANIUM IN NATURAL ECOSYSTEMS

Stoyan Groudev, Irena Spasova, Plamen Georgiev, Marina Nicolova

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

ABSTRACT. The utilization of mesophilic and moderately thermophilic chemolithotrophic bacteria, possessing ferrooxidizing activity and producing ferric ions at acidic pH of the medium, is currently applied under industrial scales for extraction of uranium from mineral raw materials (mainly ores and concentrates), as well as for cleaning soils polluted with this element. The studies carried out in some of the developed in the past and, at the present, recultivated to a different stage uranium deposits in Bulgaria revealed that in these biotopes uranium is oxidized and passes in soluble form also by other microorganisms as the extreme thermophilic archaea, heterotrophs producing hydrogen peroxide, nitrifying and denitrifying bacteria producing uranium oxidising nitrogen oxides (NO₂, NO, N₂O) as a result of the processes of nitrification and denitrification. The possibilities for biological removal of uranium from polluted waters and soils were tested.

Keywords: uranium, microorganisms, biological oxidation

МЕХАНИЗМИ НА БИОЛОГИЧНО ОКИСЛЕНИЕ НА УРАН В ПРИРОДНИ ЕКОСИСТЕМИ

Стоян Грудев, Ирена Спасова, Пламен Георгиев, Марина Николова

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, България

РЕЗЮМЕ. Използването на мезофилни и умерено термофилни хемолитотрофни бактерии, притежаващи ферооксидазна активност и генериращи ферри йони при кисело рН на средата, се прилага понастоящем в промишлени мащаби за извличане на уран от минерални суровини (главно руди и концентрати), както и за пречистване на почви, замърсени с този елемент. Изследванията, проведени в някои от разработваните в миналото и понастоящем рекултивирани в различна степен уранови находища в България показаха, че в тези биотопи урана се окислява и преминава в разтворена форма и от други микроорганизми, като екстремни термофилни археи, хетеротрофи, продуциращи водороден прекис, нитрифициращи и денитрифициращи бактерии окисляващи урана чрез азотни окиси (NO₂, NO, N₂O) в резултат на процесите нитрификация и денитрификация. Тестирани са възможностите за биологично отстраняване на урана от води и почви, замърсени с този елемент.

Ключови думи: уран, микроорганизми, биологично окисление

Introduction

Different microorganisms are able to leach uranium from the relevant minerals and ores. The industrial-scale bioleaching of uranium which is currently applied in several countries is based on the activity of some acidophilic chemolithotrophic microorganisms (bacteria and archaea) which are natural inhabitants of the uranium deposits. These microorganisms are able not only to leach the easily soluble hexavalent uranium present in some oxide minerals such as carnotite and pitchblende but can oxidize the insoluble tetravalent uranium (e.g. in uraninite) to the soluble hexavalent form. This oxidation is carried out by different bacteria and archaea able to oxidize the ferrous iron to the ferric state and/or the sulphur (present as S²⁻ in the sulphide minerals) to sulphuric acid or the relevant sulphates (Karavaiko et al., 1988; Schippers et al., 1995; Tuovinen and Bhattit, 2002).

The industrial bioleaching of uranium is applied by different systems: as underground in situ leaching by injecting solutions of sulphuric acid and, in some cases, ferric ions usually obtained as a result of the preliminary bacterial oxidation of ferrous ions, via boreholes to the uranium bearing ore layers;

as heap leaching using heaps with the shape of a truncated pyramid and consisted of ore crushed usually to minus 1 – 3 cm particle size, aerated by air supplied to the ore through several perforated pipes and irrigated by solutions containing sulphuric acid and ferric ions. The heaps are inhabited by acidophilic chemolithotrophic bacteria and, apart from the sulphuric acid and ferric ions, some nutrients (mainly sources of nitrogen and phosphorous) are added to the ore;

as reactor bioleaching in agitated tanks containing suspensions of finely crushed ore or even concentrate, under conditions optimum for the growth and activity of the relevant microorganisms.

The uranium deposit Curilo located in a short distance from Sofia, for a long period of time was a site of intensive mining activities including both open-pit and underground mining techniques as well as in situ leaching of uranium. The main uranium-bearing minerals in the ore were nasturane, torbernite, metatorbernite, pitchblende, metaautunite and baselite. The ore was rich in pyrite and, apart from uranium, contained some non-ferrous metals such as copper, zinc and lead, present mainly in the form of sulphide minerals. Quartz and feldspars were the main minerals in the host rock. Clay minerals and some iron hydroxides were also present.

The mining operations in the deposit were ended in 1990 but since that time the deposit was for several years a source for generation of acid mine drainage waters. These waters had low pH (usually in the range of about 2 – 3) and contained radionuclides (mainly uranium and radium), heavy metals (mainly iron, copper, zinc and manganese), arsenic and sulphates in concentrations usually much higher than the relevant permissible levels for waters intended for use in agriculture and/or industry. A portion of these waters consisted of groundwaters arised after the closure of the underground mine and coming from the underground mining works. The other portion consisted of drainage waters arised after rainfall from the fractured ore body and from the dumps consisted of rich-in-pyrite mining wastes and low-grade ores. The generation of these acid drainage waters was connected with the growth and activity of the indigenous chemolithotrophic bacteria which are able to oxidize the pyrite and other sulphide minerals present in the ore body (Suzuki and Suko, 2006; Nicolova et al., 2010). These microorganisms are of a great scientific and practical interest since are largely used in commercial-scale operations for extracting uranium and different non-ferrous metals from ores, concentrates and mineral wastes, as well as for pretreatment of different sulphide-bearing substrates (mainly concentrates) for exposing the precious metals and different rare earth elements finely disseminated in these substrates accessible to subsequent leaching. On the other side, the spontaneous and without an efficient control growth of such microorganisms can be the reason for heavy contaminations of the soil and water ecosystems located near the dumps of toxic mineral wastes. The data present in this paper contain some results from studies on the character of contamination of some of the ecosystems of this type before their effective remediation.

Materials and Methods

The sample of mining wastes used in this study was taken from the dumps located in the Curilo deposit before their recultivation. The sample contained 0.1 % uranium, mainly in the form of uraninite, nasturane and pitchblende. Apart from uranium, the sample contained some non-ferrous metals (copper, zinc, lead) and arsenic present as the relevant sulphide minerals. However, the pyrite was the main ore mineral in these dumps. The mineral composition of the dumps made them after rainfall an intensive source of acid drainage waters heavily contaminated by radionuclides, heavy metals, arsenic and sulphates in concentrations much higher than the relevant permissible levels for waters intended for use in the agriculture and/or industry (Table 1). The contamination was connected with the activity of some microorganisms, mainly chemolithotrophic bacteria, which were inhabitants of the rich-in-sulphides and still non-recultivated sites in the deposit.

On the basis of the data on the rates of oxidation of Fe^{2+} and S^0 some of the microbial strains isolated in this study, related to different taxonomic species and characterized by different levels of their oxidative ability, were used in experiments for bioleaching of the uranium ore sample mentioned above. The bioleaching was carried out by the shake-flask technique using Erlenmeyer flasks of 250 ml containing 90 ml of 9K nutrient medium, 10 ml microbial inoculum taken from the late-log-phase during the cultivation of the relevant strains on different

substrates (Fe^{2+} , S^0 or ore) and 20 g of the ore milled to minus 100 microns. The cultivation of the microorganisms and the bioleaching experiments were carried out at different temperatures (usually at 30 – 35 °C for the mesophilic bacteria, 50 – 55 °C for the moderate thermophilic bacteria and 70 °C for the extreme thermophilic archaea).

Bioleaching experiments were performed also in percolation columns each of them containing 30 kg of ore crushed to minus 2.0 cm. The leach solutions consisted of diluted sulphuric acid with and without dissolved iron ions (as Fe^{2+} and/or Fe^{3+}) in different concentrations. The columns were inoculated by mixed microbial cultures able to grow at the different temperatures mentioned above.

Table 1.
Data about the chemical composition of the acid drainage waters generated in the dumps of mining wastes

Parameters	Content	Permissible levels
Temperature, °C	(+0.1) - (+29.7)	–
pH	1.81 – 4.40	6 – 9
Total content of dissolved substances, mg/l	510 – 3740	1500
Insoluble substances, mg/l	21 – 212	100
Dissolved organic carbon, mg/l	0.3 – 6.2	20
Sulphates, mg/l	332 – 1918	400
Uranium, mg/l	0.21 – 5.90	0.6
Radium, mg/l	0.05 – 0.62	0.15
Copper, mg/l	0.28 – 17.2	0.5
Zinc, mg/l	0.80 – 28.0	10
Cadmium, mg/l	0.01 – 0.14	0.02
Lead, mg/l	0.08 – 0.91	0.2
Nickel, mg/l	0.32 – 8.24	0.5
Cobalt, mg/l	0.21 – 7.12	0.5
Iron, mg/l	64 – 1928	5
Manganese, mg/l	0.71 – 68	0.8
Arsenic, mg/l	0.01 – 0.71	0.2

The parameters measures of the leach and pregnant solutions included pH, Eh, dissolved oxygen, chemical composition, total dissolved solids, temperature and concentrations of the different microorganisms. Elemental analysis of the solid samples was performed by digestion and measurements of the ion concentrations in solution by atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma spectrometry. Mineralogical analysis was carried out by X-ray diffraction techniques.

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 (Escobar et al., 2008; Sanz and Köchling, 2007).

Results and Discussions

The microbiological analyses of the dumps located in the Curilo deposit revealed that a large number of different microorganisms were present in this quite specific ecosystem (Table 2). The acidophilic chemolithotrophic bacteria able to

oxidize the sulphide minerals (mainly pyrite), the ferrous iron, elemental sulphur and tetravalent uranium were the prevalent microorganisms in the dumps and in the acid drainage waters generated after rainfall as a result of the microbial oxidation of these inorganic substrates to sulphuric acid, soluble ferric and sulphate ions and hexavalent uranium. The mesophilic *Acidithiobacillus ferrooxidans* was the main representative of these bacteria and its number in some ore and water samples was higher than 10^8 cells/g (or cells/ml). *Leptospirillum ferrooxidans* was also present in large numbers in the dumps but usually in lower concentrations the *At. ferrooxidans*. This was probably due to the fact that *L. ferrooxidans* is able to oxidize only ferrous iron but not any form of the sulphur. However, mixed cultures of *L. ferrooxidans* with *Acidithiobacillus thiooxidans*, which possess only sulphur-oxidizing ability, were quite efficient during the oxidation of pyrite and the leaching of the mineral wastes from the dumps.

Table 2.
Microflora of the acid drainage waters generated in the dumps of mining wastes

Microorganisms	Cells/ml
Mesophilic microorganisms	
Fe ²⁺ -oxidizing chemolithotrophs (at pH 2)	10 ³ – 10 ⁸
S ⁰ -oxidizing chemolithotrophs (at pH 2)	10 ³ – 10 ⁷
S ⁰ -oxidizing chemolithotrophs (at pH 7)	10 ³ – 10 ⁷
Aerobic heterotrophic bacteria	10 ² – 10 ⁶
Nitrifying bacteria	0 – 10 ³
Fungi	0 – 10 ³
Anaerobic heterotrophic bacteria	0 – 10 ³
Denitrifying bacteria	0 – 10 ¹
Sulphate-reducing bacteria	0 – 10 ³
Fe ³⁺ -reducing bacteria	0 – 10 ²
Methanogenic bacteria	0 – 10 ¹
Moderate thermophilic microorganisms	
Fe ²⁺ -oxidizing chemolithotrophs (at pH 2)	0 – 10 ⁶
S ⁰ -oxidizing chemolithotrophs (at pH 2)	0 – 10 ⁶
Aerobic heterotrophic bacteria	0 – 10 ³
Nitrifying bacteria	0 – 10 ²
Anaerobic heterotrophic bacteria	0 – 10 ²
Sulphate-reducing bacteria	0 – 10 ²
Thermophilic archaea	
Fe ²⁺ -oxidizing archaea	0 – 10 ²
S ⁰ -oxidizing archaea	0 – 10 ²
Aerobic heterotrophic archaea	0 – 10 ²

In some rich-in-pyrite parts of the dump the internal temperature usually was higher than 40 – 42 °C and sometimes reached about 50 °C. Some moderate thermophilic bacteria, mainly of the species *Sulfobacillus thermosulphidooxidans*, *Acidithiobacillus caldus*, *Acidimicrobium ferrooxidans* and *Leptospirillum ferriphilum* were isolated from these parts and usually were prevalent microorganisms in the biotopes. *S. thermosulphidooxidans* was able to oxidize Fe²⁺ and S⁰ and even as pure cultures oxidized efficiently by tetravalent uranium. However, the highest oxidation rates towards the uranium and pyrite were achieved by mixed cultures of *S. thermosulphidooxidans* with *At. caldus*.

Some extreme thermophilic archaea also found and isolated from some rich-in-pyrite parts of the dumps. Most of these archaea were related to the species *Sulfobacillus metallicus* and *Metallosphaera hakonensis* and were able to oxidize the Fe²⁺, S⁰, pyrite and U(IV) at temperatures higher than 70 °C. Archaea related to *Ferroplasma acidiphilium* were found only sporadically.

Three cultures of nitrifying bacteria, two cultures of denitrifying bacteria and two cultures of hydrogen peroxide producing bacteria were also isolated from the soils and drainage waters polluted or in contacts with the mining wastes in the deposit.

The cultures consisted of nitrifying bacteria oxidized relatively small portions of the ferrous ions present in the leach solutions, i.e. about 0.8 – 1.4 g/l from the initial content of 9 g/l or 4.5 g/l added as ferrous sulphate by solutions containing also other components of the nutrient medium of Gilty. The oxidation was carried out by means of the oxygen contained in the nitrogen oxides, mainly in NO₂ and NO₃, generated during the process of nitrification. The ferric ions obtained in this way oxidized a portion of the tetravalent uranium in the ore to the soluble hexavalent state. The extraction of uranium from the ore by this treatment was low (less than 15 % for 30 days of leaching). It must be noted that the chemical leaching of the ore by means of the sterile nutrient medium of Gilty without the nitrifying bacteria resulted in uranium extraction of about 8 – 10 % for the same period of time. These extractions were due to the molecular oxygen present in the well-aerated system for cultivation of the nitrifying bacteria (the content of O₂ dissolved in the leach solution was usually higher than 5 mg/l).

The nitrogen oxides mentioned above were generated also during the process of denitrification in which the nitrates were reduced to molecular nitrogen (N₂) through the consecutive generation of intermediate gaseous nitrogen oxide products. Several bacterial species were involved in the denitrification process and some of the intermediate products reacted with sunlight and ozone producing nitric acid, a component of acid rain. The effects of the nitrogen oxides generated during the denitrification on the oxidation of uranium, ferrous ions and sulphidic and elemental sulphur was negligible and the extraction of uranium from the ore by this mechanism was low (about 5 – 7 % within 30 days of leaching).

Data about the maximum oxidation rates towards the most essential energy sources for these microorganisms, i.e. the Fe²⁺ and S⁰, as well as data about their ability to leach uranium from the ore used in this study, are shown in Tables 3 and 4. The data revealed that the efficiency of uranium leaching depended on the rates of Fe²⁺ and S⁰ oxidations by the relevant microbial strains. In general, the highest oxidation rates during these experiments were achieved by some strains of the extreme thermophilic archaea related to the species *Sulfobacillus metallicus*. At the same time, it was clear that the individual distinctions between the strains related to one and the same taxonomic species were quite great, e.g. some mesophilic strains were able to oxidize Fe²⁺ and/or S⁰ at rates higher than these of some of the moderate thermophilic or even of some of the extreme thermophilic strains.

Table 3.

Maximum rates of oxidation of Fe²⁺ and S⁰ by different strains of chemolithotrophic microorganisms at the relevant optimum temperatures

Microorganisms	Number of strains	°C	Maximum oxidation rate, mg/l.h	
			Fe ²⁺	S ⁰
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	17	35	125 – 271	42 – 95
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	12	35	114 – 235	–
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	12	50	159 – 284	68 – 132
<i>Sulfolobus metallicus</i>	10	70	177 – 295	82 – 145
<i>Metalosphaera hakonensis</i>	6	70	155 – 280	62 - 114

Table 4.

Bioleaching of uranium ore by the shake-flask technique at different temperatures by different strains of chemolithotrophic bacteria and archaea

Microorganisms	Number of strains	°C	Maximum oxidation rate, % for 30 days
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	8	35	41 – 75
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	6	35	35 – 68
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	6	50	59 – 84
<i>Sulfolobus metallicus</i>	8	70	64 – 86
<i>Metalosphaera hakonensis</i>	4	70	44 – 77

The oxidation rates achieved by some mixed cultures of chemolithotrophic microorganisms towards the Fe²⁺ and S⁰, as well as the extractions of uranium from the mining wastes used in this study, were slightly higher than the relative data obtained by the same strains when they were used as pure cultures (Table 5). However, this symbiotic effect was not present by some other mixed cultures.

Table 5.

Microbial oxidation of Fe²⁺ and S⁰ and bioleaching of uranium ore by means of different mixed cultures at different temperatures

Type of the mixed culture	Number of culture tested	°C	Rates of Fe ²⁺ and S ⁰ oxidation, mg/l/h, and U extraction, % for 30 days		
			Fe ²⁺	S ⁰	U
Mixed cultures of mesophiles	8	35	250 - 280	82 - 93	59 - 79
Mixed cultures of moderate thermophiles	6	50	64 - 293	86 - 140	68 - 88
Mixed cultures of extreme thermophiles	6	70	271 - 299	91 - 147	71 - 95

It was found that the considerable distinctions between the strains related to one and the same taxonomic species were connected with the activity of the different enzymes participating in the oxidation of the energy sources, i.e. of U⁴⁺, Fe²⁺ and S⁰, and in the CO₂ fixation. The strains differ also with

respect to the optimum conditions for their growth and activity (such as pH, type and concentrations of some nutrients such as sources of nitrogen and phosphorus) and with respect to their stability to different toxic elements. It must be noted that most of the strains tested in this study were able to oxidize U⁴⁺ directly, i.e. in the absence of dissolved iron, peroxides and/or the nitrogen oxides present during the processes of nitrification and/or denitrification. It must be noted that the sample of uranium-bearing mineral wastes used in this study contained some iron (mainly in pyrite but a small portion in oxide minerals) and a portion of it dissolved during the leaching. In the leach solutions acidified by means of diluted sulphuric acid the dissolved uranium is present as uranyl sulphate, i.e. as the uranyl cation (UO₂²⁺). In some cases it is possible this uranium to inhibit the microbial oxidation of Fe²⁺ ions. It is also known that even the tetravalent uranium can inhibit the microbial oxidation of Fe²⁺. For that reasons, the well-known BACFOX (BACterial Film OXidation) process, which is largely applied under industrial-scale conditions, is based on the microbial oxidation of Fe²⁺ in the absence of uranium, i.e. after the removal of dissolved uranium from the pregnant leach solutions.

The microbial transformations of uranium, including its oxidation to soluble forms, were applied in large-scale operations for extractions of this element from mineral raw materials as well as for remediation of contaminated waters and soils located within or near uranium deposits (Groudev et al., 2008; 2010).

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.
- Groudev, S.N., Georgiev, P.S., Spasova, I.I. and Nicolova, M.V., 2008. Bioremediation of acid mine drainage in a uranium deposit, Hydrometallurgy, 94, 93 – 99.
- Groudev, S.N., Spasova, I.I., Nicolova, M.V. and Georgiev, P.S., 2010. In situ nioremediation of contaminated soils in uranium deposit, Hydrometallurgy, 104, 518 – 523.
- 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.V., Spasova, I.I. and Groudev, S.N., 2010. Generation and prevention of acid drainage in a uranium deposit, in: European Union Mine Drainage Research Exchange, June 11, 2010, Freiberg, Germany.
- Sanz, J.I. and Köchling, T., 2007. Molecular biology techniques used in wastewater treatment: an overview, Process. Biochem., 42, 119 – 133.
- Schippers, A., Hallmann, R., Wentzien, S. and Sand, W., 1995. Microbial diversity in uranium mine waste heaps, Applied and Environmental Microbiology, August 1995, 2930 – 2935.
- Suzuki, Y. and Suko, T., 2006. Geomicrobiological factors that control uranium mobility in the environment: update on recent advances in the bioremediation of uranium contaminated sites, J. Mineral. Petrol. Sci., 101, 299 – 307.
- Tuovinen, O.H. And Bhattit, T.M., 2002. Microbiological leaching of uranium ore, Mineral Biotechnology, SME, P.P. 101 – 115.

The article has been recommended for publication by department "Engineering geocology".

BIOLEACHING OF METALS FROM A WASTE ORE IN CONNECTION WITH COPPER RECOVERY, ENVIRONMENT PROTECTION AND ELECTRICITY GENERATION

Irena Spasova, Marina Nicolova, Plamen Georgiev, Stoyan Groudev

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

ABSTRACT. A waste ore dump located in central Bulgaria, near Sredna Gora Mountain, after a long period of industrial and then spontaneous bioleaching process, still contained about 0.14 % residual copper and was inhabited by different acidophilic chemolithotrophic bacteria. After rainfall, as a result of spontaneous bacterial activity, acid drainage waters were generated and polluted the environment. To solve this problem, an experimental laboratory installation to treat samples of such waters was constructed. The installation consisted of percolation columns containing samples from the dump, a collector pool for the drainage waters, a cementation unit for copper precipitation and a BACFOX (BACTERIAL FILM OXIDATION) unit for bacterial oxidation of the ferrous ions to the ferric state. The solutions treated in this way were recycled to the ore subjected to leaching. Another portion of the barren solutions from the cementation unit were treated by means of a permeable reactive multibarrier. The effluents from this multibarrier were enriched in biodegradable organic substrates and were characterized with a pH close to the neutral point, absence of dissolved oxygen and low electrochemical potential and were inhabited by anaerobic heterotrophic microorganisms, including some electrochemically active bacteria possessing iron or sulphate anoxic respiration. It was found that these effluents were suitable for generation of electricity in microbial fuel cells. The treatment of the effluents from these cells in the BACFOX unit made these effluents suitable for leaching copper from the waste ore.

Keywords: waste ore, metal bioleaching, electricity generation, environmental protection

БИОЛОГИЧНО ИЗЛУГВАНЕ НА МЕТАЛИ ОТ ОТРАБОТЕНА РУДА, СВЪРЗАНО С ДОБИВ НА МЕД, ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА И ГЕНЕРИРАНЕ НА ЕЛЕКТРИЧЕСТВО

Ирена Спасова, Марина Николова, Пламен Георгиев, Стоян Грудев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, България

РЕЗЮМЕ. Насипище от отработена руда, разположено в България, близо до Средна Гора, след дълъг период на процеси на промишлено и спонтанно биологично излугване, все още съдържаше около 0.14 % остатъчна мед и беше обитавано от различни ацидофилни хемолитотрофни бактерии. След дъжд, в резултат на спонтанната бактериална активност, се генерираха кисели дренажни води, замърсяващи околната среда. За решаване на този проблем, беше конструирана лабораторна инсталация за преработване на част от тези води. Инсталацията се състоеше от перколационни колони, съдържащи проби от насипището, колекторен басейн за дренажните води, структура за утаяване на медта и структура за бактериално окисление на ферройоните до ферийони. Разтворите, третираны по този начин, се рециклираха към излугваната руда. Друга част от обезмедените разтвори след циментацията се третираха чрез пропусклива реактивна мултибарьера. Водите, изтичащи от тази мултибарьера, бяха набогатени на биологично разградими органични субстрати и се характеризираха с pH близко до неутралния пункт, отсъствие на разтворен кислород и нисък електрохимичен потенциал и бяха обитавани от анаеробни хетеротрофни микроорганизми, включително от някои електрохимично активни бактерии, притежаващи желязо или сулфатно анаеробно дишане. Установено беше, че изтичащите от мултибарьерата води бяха подходящи за генериране на електричеството в микробни горивни клетки. Третирането на изтичащите от тези клетки води в структурата BACFOX ги превърна във води, подходящи за излугване на мед от отработената руда.

Ключови думи: бедна руда, извличане на метали, генериране на електричество, опазване на околната среда

Introduction

The ore piles located at the Tsar Asen copper mine, located near the Sredna Gora mountain, in Central Bulgaria, initially (in 1983) contained about five million tons of copper oxide ores from the open cut mining. The initial copper content was about 0.30 %. Malachite was the main copper-bearing mineral but about 20 % of the copper was contained in sulphide minerals, mainly in chalcocite. The host rock consisted of granite-diorite porphyrites.

The piles containing such low-grade copper oxide ore were subjected to commercial-scale bioleaching by using the classical, at that time, flowsheet of such operations. The leach solution containing bacteria (mainly native acidophilic chemolithotrophs), dissolved oxygen, sulphuric acid and iron ions was pumped to the top of the ore-bearing dumps

constructed by transformations of the existed ore piles. The solution percolated through the dumps and dissolved copper. Most copper was solubilized from the oxide minerals by means of the sulphuric acid which was added to the effluents from the cementation unit before their recycling to the dumps. The sulphur content of this ore was too low to permit the formation of sufficient amounts of sulphuric acid during the bacterial oxidation of sulphide minerals.

It must be noted, however, that the role of acidophilic chemolithotrophic bacteria present in the ore dumps was also essential and a considerable amount of the copper present in the ore (mainly the copper in the sulphide minerals) was leached as a result of the bacterial activity (mainly of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* but also of *Leptospirillum ferrooxidans* which presence in the ore was established later). The role of these bacteria in the leaching of the ore steadily increased in the course of time

which was connected with the much faster leaching of copper from the oxide minerals in comparison with the much more difficult leaching from the sulphides, especially from the chalcopyrite, which was connected with the oxidation of these minerals. The leaching of copper oxide minerals by means of sulphuric acid can be performed as a chemical process using sulphuric acid added to the system from outside. However, the chemolithotrophic bacteria inhabiting the ore facilitate this process and make it economically more attractive by generating sulphuric acid in situ by the oxidation of sulphide minerals (mainly of pyrite and chalcopyrite) present in the relevant ore. The bacterial oxidation of these sulphides can be a direct process carried out by bacteria attached on the mineral surface or to be carried out by means of ferric ions produced as a result of the preliminary bacterial oxidation of ferrous ions (Groudev, 1994; Groudev and Groudeva, 1993; Groudev et al., 2014; Groudeva et al. 1987).

The different amenability of the copper minerals to leaching results step by step to changes of the residual mineralogical and chemical compositions of the relevant copper ores. In general, these changes consist in the decrease of the total content of copper in the partially leached ores and in the increase of the relative portion of the sulphidic copper in these ores. In some cases, these changes are connected with the generation of acid drainage waters as a result of the bacterial oxidation of the residual sulphides, mainly of the pyrite, still present in such ores.

The generation of acid drainage waters in principle is a very serious environmental problem since in most cases these waters contain different toxic elements, such as heavy metals, radionuclides and arsenic. The prevention of this process is usually much more desirable than the subsequent treatment of such waters. Unfortunately, the efficient prevention of acid generation in the huge dumps of rich-in-sulphides waste ores or other mineral wastes is usually an extremely difficult and costly process. In some cases is necessary, even after the total remediation of the environment, to treat polluted drainage waters arising mainly as a result of the activity of some of the indigenous microorganisms inhabiting the relevant territory. Such treatment can be connected with the extraction of some valuable components such as some non-ferrous metals and rare earth elements, and even with the production of electricity by means of especially constructed microbial fuel cells (Groudev et al., 2014).

This paper contains some data about the possibility to combine the bioleaching of copper from an waste ore with the subsequent processing of the copper-bearing pregnant solutions for recovery of cement copper, enrichment of the barren solutions from the cementation in biodegradable organic substrates, followed by the recovery of electricity from the treatment of these solutions in a microbial fuel cell.

Materials and Methods

The ore in the real dump was subjected to a periodic control including the parameters essential for the bioleaching processes (humidity, chemical and mineralogical composition of selected ore samples, presence and numbers of chemolithotrophic bacteria attached on the ore particles, as well as pH, Eh, chemical and microbiological composition of

the liquid phase in contact with the ore and of the dump effluents.

The laboratory installation for studying the bioleaching processes consisted of a system of percolation columns containing samples from the waste ore, collector ponds for the pregnant column effluents, cementation units for copper precipitation and BACFOX (BACTERIAL Film OXidation) units for bacterial oxidation of the ferrous ions to the ferric state.

The system for leaching of the ore consisted of four identical plastic percolation columns 80 cm high and with an internal diameter of 20 cm. Each of the columns contained 80 kg of waste ore, with a particle size minus 20 mm. The ore was inhabited by its natural consortium of chemolithotrophic bacteria. The ore in two of the columns was irrigated by solutions from the cementation unit, and in the other two columns – by solutions from the BACFOX unit. Ammonium and phosphate ions were added to these solutions as nutrients for bacteria.

The cementation unit consisted of four plastic cylindrical columns also 80 cm high and with an internal diameter of 20 cm. The columns were filled with iron shavings characterized by large free surfaces to facilitate the precipitation of the cement copper. Each of these columns was connected to receive the pregnant copper-bearing effluent from the relevant percolation ore-containing column.

A portion of the barren solution from the cementation unit was treated by means of a permeable reactive multibarrier. The multibarrier was a plastic cylindrical column 80 cm high, with an internal diameter of 30 cm. The column was filled with a mixture of limestone (crushed to minus 10 mm particle size) and organic matter consisting of spent mushroom compost, fresh leaf compost, animal manure and saw dust. These components contained their own viable indigenous microflora consisting of different anaerobic microorganisms, mainly sulphate-reducing bacteria and other interconnected microorganisms. Apart from the natural microflora of the organic substrates, inoculum containing selected electrochemically active microorganisms was also added to the multibarrier effluents, together with a nutrient solution containing biologically essential elements. Such solutions were subjected to continuous-flow circulation from the inlet and outlet of a membrane-less microbial fuel cell. This fuel cell was a plexiglas column 50 cm high, with an internal diameter of 10 cm, with corrugated slab graphite anode and cathode electrodes located in the bottom and in the top sections of the column, respectively. The treatment of the effluents from the fuel cell in the BACFOX unit made these effluents suitable for leaching copper from the waste ore.

The BACFOX unit consisted of nine plastic columns 80 cm high and with an internal diameter of 3.0 cm each, installed together in a vertical position on the false bottom of a larger plastic column also 80 cm high and with an internal diameter of 20 cm. The surface of the plastic columns was corrugated for increasing the total area for the formation of the biofilms able to oxidize the ferrous iron to the ferric state. These biofilms consisted of ammonium and potassium jarosites densely populated by acidophilic chemolithotrophic bacteria mainly of the species *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*. The numbers and activity of these bacteria were maintained by keeping the whole unit operating during the

solutions circulation or submerged in a nutrient solution containing biologically essential elements (usually the 9K nutrient medium was used, with a pH in the range of about 1.8 – 2.3 and with ferrous iron added as ferrous sulphate as a source of energy). The growth and activity of the bacterial films were stimulated by the aeration of the unit with air enriched in carbon dioxide (to about 0.2 %).

The composition of the circulating solutions was monitored at different sampling points located at the inlet and outlet of the units included in the system described above. Elemental analysis was done by atomic adsorption spectrometry and induced coupled plasma spectrometry in the laboratory. The analysis of the elements in solid samples from the ore and precipitates was carried out by decomposition of the samples and measurements of the concentrations of the relevant ions in solution. Mineralogical analysis was carried out by X-ray diffraction techniques. The isolation, identification and enumeration of the microorganisms was carried out by the methods described elsewhere (Karavaiko et al., 1988; Bergey's Manual of Determinative Bacteriology, 1994; Sanz and Köchling, 2007; Escobar et al., 2008; Johnson and Hallberg, 2003).

Results and Discussions

The bioleaching of the initial low-grade copper ore in the real dump to a great extent was connected with the chemical solubilization of the copper oxide and carbonate minerals by the sulphuric acid added to the leach solutions from the outside (Table 1).

The copper extraction from the sulphide minerals, especially from the chalcopyrite, was connected with the oxidation of these minerals, mainly by the chemolithotrophic bacteria inhabiting the dump (Table 2).

This first stage of the leaching turned the initial susceptible to chemical leaching low-grade copper ore (with 59.4 % from the copper present in oxide and carbonate minerals) into a much more refractory low-grade ore with copper predominantly present in sulphides, mainly in chalcopyrite and covellite. A

representative sample of this ore was taken from the dump and was tested under laboratory conditions to obtain a stable information about the possibility to continue further the treatment of this ore. The initial experiments revealed that the deep changes in the mineral and chemical compositions of the ore resulted in a quite different efficiency of the copper extraction during the subsequent leaching tests. The leaching by means of sulphuric acid was efficient only towards the residual copper present in oxide and carbonate minerals. However, the stimulation of the chemolithotrophic bacteria still present in the ore by adding nutrients (mainly ammonium and phosphate ions) and maintaining the pH of the leach solutions within the range optimal for these bacteria (from 1.70 to 1.90) resulted in a very efficient bioleaching of sulphides, even of chalcopyrite. The content of copper in sulphides was decreased from the initial 112 mg/100 g ore to 49.6 mg/100 g (i.e. extraction of 55.72 %) for a period of 180 days by leaching in the percolation columns mentioned in this paper. A very positive effect on this leaching was connected with the maintaining of a relatively high Eh potential of the leach solution (higher than 550 mV) by the bacterial oxidation of the ferrous ions after the cementation process to the ferric state in the BACFOX unit. The continuous irrigation of the ore in the columns was very efficient when the leach solutions treated in the BACFOX unit, apart from the predominantly ferric ions, were aerated and contained some dissolved oxygen.

Portions of the barren solutions from the cementation unit (Table 3), instead to be treated for ferrous ions oxidation by the BACFOX unit, were subjected to treatment by means of the permeable reactive multibarrier (Table 4). This treatment was connected with the removal of the toxic components dissolved in these solutions (mainly of the heavy metals and sulphates). The microbial dissimilatory sulphate reduction and the sorption of dissolved metals by the dead plant biomass in the multibarrier were the main mechanisms participating in the water cleaning. The sulphate-reducing bacteria and some metabolically connected microorganisms, mainly cellulose-degrading and sugar-fermenting bacteria, were the prevalent members of the microbial consortium inhabiting the multibarrier.

Table 1.

Data about the bioleaching of a typical low-grade copper ore under different conditions

I. The initial ore sample was subjected to industrial and then spontaneous natural dump bioleaching for a period of about eight years					
Copper content and phase distribution in the ore					
	Before leaching		After leaching		Cu extraction %
	mg Cu/100 g	%	mg Cu/100 g	%	
Cu in oxide and carbonate minerals	243.5	59.4	28.0	20.0	88.5
Cu in secondary sulphide	116.5	28.4	71.0	50.7	39.1
Cu in chalcopyrite	50.0	12.2	41.0	29.3	18.0
Total Cu content	410.0	100.0	140.0	100.0	65.85
II. A sample taken from the ore treated in the first stage and with the composition mentioned for the sample after the above leaching was subjected to new bioleaching in percolation columns for a period of 180 days					
	Before leaching		After leaching		Cu extraction %
	mg Cu/100 g	%	mg Cu/100 g	%	
Cu in oxide and carbonate minerals	28.0	20.0	7.4	13.0	73.6
Cu in secondary sulphide	71.0	50.7	27.6	48.4	61.2
Cu in chalcopyrite	41.0	29.3	22.0	38.6	46.3
Total Cu content	140	100.0	57.0	100.0	59.3

Table 2.

Microflora of the effluents from the real ore dump in Tsar Asen and from the ore-containing laboratory percolation columns

Microorganisms	Cells in the effluents from:	
	Real ore dump	Lab percolation columns
	Cells/ml	
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	$10^3 - 10^6$	$10^6 - 10^8$
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	$10^2 - 10^4$	$10^4 - 10^6$
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	$10^2 - 10^5$	$10^5 - 10^7$
<i>Thiobacillus thioparus</i>	$0 - 10^2$	$0 - 10^1$
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	$0 - 10^1$	0
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	0	$0 - 10^4$
<i>Acidithiobacillus caldus</i>	0	$0 - 10^3$
Heterotrophic bacteria	$10^1 - 10^3$	$0 - 10^2$
Fungi	$10^1 - 10^3$	$0 - 10^2$
Algae	$0 - 10^2$	0
Protozoa	$0 - 10^2$	0

Table 3.

Data about the recovery of copper by means of cementation of the pregnant leach solutions from the ore dump and from the percolation column

Parameters	Pregnant solutions from	
	Dump	Percolation column
Content of the copper in the pregnant solutions, g/l	0.5 – 1.2	0.8 – 1.7
Recovery of copper from the pregnant solutions, %	86 – 92	92 – 95
Retention time, min	75 – 90	70 – 80
Iron consumed per kg of copper precipitated, kg	2.9 – 3.4	2.8 – 3.2
Copper content in the cement copper, %	60 – 68	80 – 84
Copper content in the effluents from the cementation unit, mg/l	37 – 131	32 – 97

Note: The effluents from the cementation unit were acidified and recycled to the dump or to the BACFOX unit.

It was possible to decrease further the concentrations of dissolved organic compounds and sulphates in the multibarrier effluents by increasing the residence time. However, the efficient reduction of sulphates to hydrogen sulphide followed by precipitation of the dissolved metals as the relevant insoluble sulphides was connected with the presence of relatively higher concentrations of dissolved organic compounds as donors of electrons for the sulphate-reducing bacteria. This usually resulted in high residual concentrations of dissolved organics in the multibarrier effluents at a moment when the metal concentrations in these effluents were decreased below the relevant permissible levels. This made possible the connection of the removal of these organics with the generation of electricity by the microbial fuel cells (MFC). In

addition, it was possible to increase the efficiency of electricity generation by such cells by involving some electrochemically active microorganisms from outside to these systems.

Table 4.

Data about the treatment of barren solutions from the cementation unit of the laboratory installation by the permeable reactive multibarrier

Parameters	Before treatment	After treatment	Permissible levels
pH	2.60 – 3.25	7.12 – 7.52	6 – 9
Eh, mV	(+405) - (+563)	(-104) - (-235)	–
Diss. O ₂ , mg/l	0.3 – 1.0	0.1 – 0.2	2
Solids, mg/l	53 – 125	25 – 95	100
COD, mg/l	32 – 71	345 – 684	40
SO ₄ ²⁻ , mg/l	415 – 1926	198 – 590	400
Cu, mg/l	32 – 53	< 0.5	0.5
Zn, mg/l	8.2 – 23	< 0.5	10
Cd, mg/l	0.03 – 0.14	< 0.01	0.02
Fe, mg/l	307 – 1440	1.4 – 8.2	5
Mn, mg/l	6.2 – 41	< 0.5 – 1.7	0.8

The microorganisms used in this study, apart from the sulphate-reducing bacteria, which transferred electrons from the organic substrates to the anode electrode located in the anoxic section of the MFC by means of the hydrogen sulphide acting as mediator, included also bacteria of the genera *Geobacter* and *Shewanella*. These bacteria formed biofilms on the anode and were able to transfer electrons from the organic substrates via the bacterial respiratory chains directly to the anode. It must be noted, however, that the formation of active and stable biofilms of this type was a slow process and about five months were needed for obtaining the maximum current density generation. Data about the optimum conditions for the connection of the water treatment with the electricity generation in this study are shown in Table 5.

Table 5.

Data about the optimum conditions for the combined wastewater treatment and electricity generation

Parameters	Values
Characteristics of the feeding wastewater:	
COD, mg O ₂ /l.h	170 – 680
SO ₄ ²⁻ , mg/l.h	147 – 590
COD/SO ₄ ²⁻ , ratio	2.3 – 3.5
pH	7.12 – 7.52
Eh, mV	(-104) - (-235)
Temperature, °C	30 – 35
Heavy metal concentrations	Bellow permissible levels
Optimum conditions in the MFC:	
Voltage of the open circuit, mV	260 – 280
Current density, mA/cm ²	0.32 – 0.35
O ₂ dissolved in the cathodic section, mg/l	7.5 – 8.0
Power, mW/m ²	750 – 800

The continuous treatment of the effluents from the permeable multibarrier by the MFC was connected with a gradual increase of the maximum COD and sulphate removal rates to 248 mg O₂/l.h and 114 mg/l/h, respectively. It was possible to decrease the residual concentrations of dissolved organic carbon and sulphates in the effluents below the

relevant permissible levels for waters intended for use in industry, i.e. less than 20 and 400 mg/l, respectively. It must be noted, however, that the treatment of the polluted waters at relatively lower concentrations of the organic donors of electrons (less than 150 mg O₂/l.h) decreased considerably the efficiency of water cleaning and electricity generation. The decrease was connected with the impossibility of these concentrations to satisfy the needs of the microorganisms forming the biofilm on the anode. It was also found that the species composition of the biofilm gradually changed in the course of time.

Comparative experiments for treatment of the multibarrier effluents by means of conventional aerated bioreactor revealed that it was also possible to decrease the concentration of dissolved organic carbon below the relevant permissible level. However, the concentration of sulphates during the treatment was increased and the amount of sludge was much higher (by about one third) than that generated during the anaerobic treatment by the MFC.

Conclusions

The waste ore used in this study and containing only 0.14 % copper was efficiently leached in percolation columns by means of a mixed population of acidophilic chemolithotrophic bacteria. 59.3 % of the copper was leached for a period of 180 days. The pregnant copper-bearing effluents from the columns were efficiently treated by cementation with zero-valent iron and a cement copper containing from 80 to 84 % copper was produced at a very high recovery of 92 – 95 % from the pregnant solutions. The barren solutions from the cementation unit were subjected to cleaning by means of a permeable reactive multibarrier and the levels of most essential parameters of the effluents with exception of the dissolved organic carbon and sulphates were decreased below the relevant permissible levels for waters intended for use in agriculture and industry. The effluents from the multibarrier were efficiently used for generation of electricity with power of 750 – 800 mW/m² by means of MFC.

The results obtained during this study are a solid base for the testing of this research approach under pilot-scale conditions.

Acknowledgements: The authors expressed their gratitude to the National Science Fund of Bulgaria for the financial support connected with this study (Project T02/2/ 2014).

References

- Bergey's Manual of Determinative Bacteriology, 9th ed., Williams & Wilkins, Baltimore, 1994.
- 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.
- Groudev, S.N., 1994. Solution mining with microorganisms, Geology and Mineral Resources, Sofia, 3 –4, 31 – 34.
- 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 Explorations, 144, 374 – 379.
- Groudev, S.N. and Groudeva, V.I., 1993. Microbial communities in four industrial copper dump leaching operations in Bulgaria, FEMS Microbiology Reviews, 11, 261 – 268.
- Groudeva, V.I., Groudev, S.N. and Vasilev, D.V., 1987. Microflora of two industrial copper dump leaching operations, in: International Workshop "Dump and Underground Biological Leaching of Metals from Ores", June 1 – 5, 1987, Leningrad, USSR.
- 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.
- Sanz, J.I. and Köchling, T., 2007. Molecular biology techniques used in wastewater treatment: an overview, Process. Biochem., 42, 119 – 133.

The article has been recommended for publication by department "Engineering geocology".

ADSORPTION/ DESORPTION OF ARSENATE ON/ FROM GOETHITE AND HEMATITE

Ivelina Zheleva, Plamen Georgiev, Stoyan Groudev

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

ABSTRACT. Arsenic migrates in environment as anions and for that reason its mobility is not strong dependent on pH and redox conditions in the ecosystems. The main aim of this article was to study adsorption/ desorption processes of arsenates on the surface of crystalline ferric iron oxides (goethite and hematite) as the main mechanism to decrease the exposure of aquatic organisms to that pollutant. Adsorption and desorption isotherms as well as the relevant kinetic rate constants, determined by pseudo- first and pseudo-second order equation rate, were the main parameters for the adsorbents evaluation. The results shown that point of zero charge (PZC) of the relevant type iron oxide and the pH of treated waters were the key factors governing arsenate adsorption.

Keywords: arsenate, goethite, hematite, adsorption, point of zero charge (PZC), kinetic

АДСОРБЦИЯ/ ДЕСОРБЦИЯ НА АРСЕНАТНИ ЙОНИ ВЪРХУ/ ОТ ГЪОТИТ И ХЕМАТИТ

Ивелина Желева, Пламен Георгиев, Стоян Грудев

Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, София 1700, ps_georgiev@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Арсенът мигрира в околната среда под формата на аниони и поради тази причина неговата мобилност не е силно зависима от pH и редукционните условия на екосистемите. Главната цел на статията бе да изследва адсорбцията/ десорбцията на арсенатни йони върху повърхността на кристалинни железни окиси (гъотит и хематит), като основен механизъм за намаляване експозицията на водни организми към този замърсител. Основните параметри за оценка на двата адсорбента бяха съответните адсорбционни и десорбционни изотерми, както и скоростните константи, определени чрез съответните уравнения от псевдо-първи и псевдо-втори ред. Резултатите показваха че точката на нулев заряд на съответния железен окис и pH на замърсените води бяха ключовите фактори, управляващи адсорбцията на арсена.

Introduction

Mining and mineral processing industries as well as application of As-containing compounds as biocides in agriculture and chemicals against materials' corrosion are the main sources of pollution with arsenic of environment. Arsenic in dependence on the local conditions (pH and Eh) is presented as arsenite and arsenate in soluble form and because of their net negative charge arsenic is highly mobile. Because of the chemical similarity between arsenate and phosphate, the organisms in an exposure adsorb and accumulate it easily. In that case, different kind of toxic symptoms are evolved which strength is determined by the exposure duration as well as the pollutant concentration (Sharma and Sohn, 2009).

A lot of mechanisms and different kind of active and passive systems being used into the practice for treatment of arsenic contaminated waters. At acidic pH, beside of arsenic, some heavy metals, toxic elements, iron, aluminium, etc., are also presented in wastewater and their treatment is based usually on the waters neutralization combined with oxidative or reductive processes (Vogel and Johnson, 1998; Altun, M. et al., 2014). However, the operation costs are higher and higher residence time is usually needed to be applied. In waters with slightly acidic or alkaline pH, arsenic is the only pollutants and in that case water treatment relied usually on sorption processes on suitable sorbents (Mohan and Pittman, 2007).

Iron is the most common metal on Earth and it is presented by huge variety of minerals in dependence on the local environmental conditions. For that reason, these minerals played a key role in the transformation of the inorganic and organic pollutants in the contaminated ecosystem and by that way they determined indirectly the exposure of organism to the relevant compound presented in biotope.

Taking in consideration the relevant kinetic and sorption data about arsenate removal from waters with slightly acidic to slightly alkaline pH by some crystalline ferric iron (hydro)oxides (goethite and hematite) and how effectively the pollutant eluted and desorbed from their surface were the main aim of this article.

Materials and methods

Goethite (γ -FeOOH) and hematite (α -Fe₂O₃) as wide-spread crystalline ferric iron oxides in environment were used as sorbents of arsenate in this study. Goethite was formed as a result of bacterial oxidation of ferrous iron at acidic pH by means of mesophilic chemolithotrophic bacteria (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*). Hematite formed by means of heating of preliminary acidified solution of Fe(NO₃)₃ for 7 days till the bright, red precipitate formation. It was separated by centrifugation, washed several times and dried to constant weight (Penners & Koopal, 1986).

The chemical content and main properties of both iron oxides are presented in Table 1. The active and exchangeable acidity of both minerals were determined in distilled water and 1M KCl, respectively, at 1:2.5 ratio solid and aqueous phase (APHA, 1995). The point of zero charge (PZC) was determined by potentiometric titration of a series of suspensions of the relevant type iron oxide in 0.01 – 1.0 M KCl with standard solutions of HCl or NaOH (Marcano-Martinez and McBride, 1989).

A spring waters with slightly alkaline pH was used as a model solution in this study (Table 2). Aliquots of that water were spiked preliminary with arsenate stock solution (1 000 mg/ L arsenic as K_2HAsO_4) to its final concentration within the range of 750 - 800 $\mu\text{g/ L}$. Diluted solution of sulfuric acid was used to correct pH within the range of neutral to slightly acidic value.

Batch tests for arsenate sorption on the crystalline ferric iron (hydro)oxides were carried out in polypropylene beakers (500 ml) at very low pulp density (0.5-1.0 %). Overhead stirrer FALCAT-M equipped with a teflon propeller was used for the suspension stirring at 220 rpm. The temperature during the test was constant (20 °C) and it was maintained by means of a JULABO water bath. Water samples were taken at equal intervals by means of plastic syringes equipped with a micropore filter (0,45 μm). The transparent solutions were stored in a refrigerator (at temperature below 4 °C) till arsenic determination. Arsenic concentration was measured by means of spectrophotometer MERCK SQ22 at 820 nm and 20 mm cuvette (Johnson and Pilson, 1971). Each sorption experiment was carried out triple. pH measurement were carried out by WTW pH-meter equipped with combined pH-glass electrode.

Ferric iron oxides was separated from solutions by means of centrifugation (15 000 rpm, 10 minutes) at the end of relevant sorption experiment. The adsorbent was washed with distilled waters and then dried to the constant weight. Already dried iron oxides were mixed having in mind pH at which the relevant sorption experiment have been carried out. By that way, the sufficient amount of the relevant type iron oxide were collected to carry out the desorption experiments. These experiments were realized at the same conditions at which the experiments for arsenate sorption were carried out. 0.1 M HCl and 0.1 M NaOH were the desorption solutions used in the study.

The percentage of arsenate sorption/ desorption (D) was calculated by means of the equation:

$$D, \% = (C_0 - C_e / C_0) \times 100, \quad (1)$$

where

C_0 and C_e are equilibrium concentration of arsenate in solution at the start and at the end of sorption experiment (in mg/L), or equilibrium concentration of arsenate on ferric iron oxide at the start and at the end of desorption experiment (in mg/ g), respectively.

The kinetics of arsenate sorption/ desorption on/ from crystalline ferric iron oxides was evaluated by means of pseudo-first and pseudo-second order rate equations (Lagergren, 1898; Ho et al., 2000).

Table 1.

Data about the chemical content and the main properties of goethite and hematite used for arsenate sorption experiments

Index	γ -Goethite	α -Hematite
Fe, %	98.3	99.6
Al, %	1.5	0.01
Cu, %	0.010	< 0.005
Zn, %	0.008	< 0.005
pH (H ₂ O)	4.55	4.56
Free acidity, mmol/ L	15.6	21.2
pH (KCl)	4.76	6.52
Total acidity, mmol/ L	54.2	5.8
Point of zero charge (PZC)	5.35	7.75

Table 2.

Data about the spring water used as background solutions for arsenate sorption on crystalline iron oxides

Concentration, mg/ L	Value
Na	45.7
K	1.7
Ca	5.4
Mg	0.3
F	4.5
Cl	6.4
SO ₄	24.5
CO ₃	15
HCO ₃	67.2
HSiO ₃	0.9
H ₂ SiO ₃	47.9
Properties	
pH	8.88
TDS, mg/ L	219.3

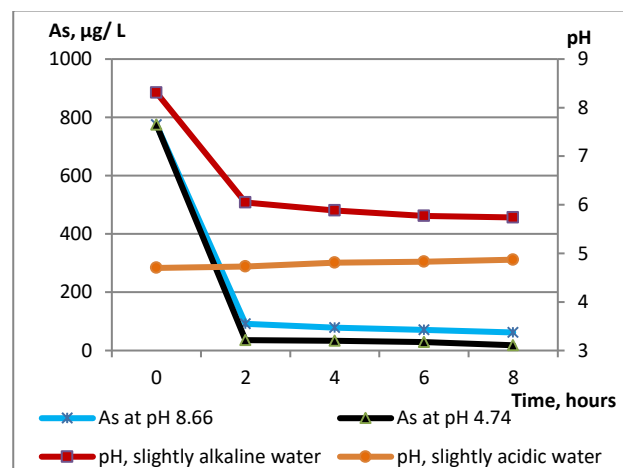


Fig.1. Arsenate sorption on goethite from waters with slightly alkaline and slightly acidic pH

A Langmuir equation was employed to analyze the arsenate sorption/ desorption in dependence on the background solution:

$$D_e/q_e = 1/K_d \cdot D_m + D_e/D_m, \quad (2)$$

where

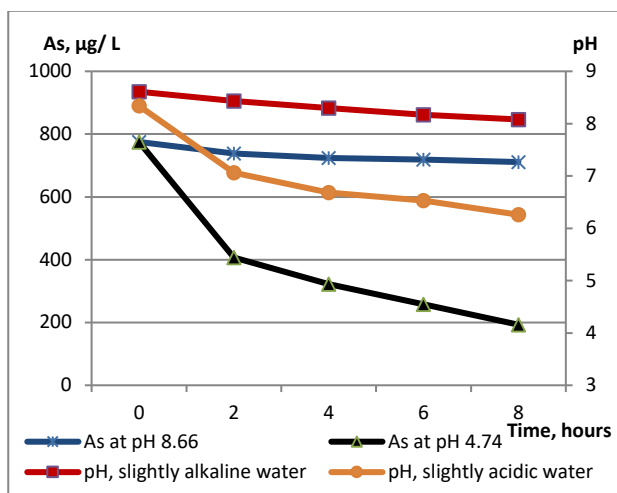


Fig.2. Arsenate sorption on hematite from waters with slightly alkaline and slightly acidic pH

D_e – amount of arsenate sorbed (desorbed) on (from) ferric iron oxide, mmol/L; D_m – maximum content of arsenate that could be sorbed (desorbed) at the relevant experimental conditions, mmol/ kg ferric iron oxide; q_e – content of sorbed (desorbed) arsenate, mmol/kg ferric iron oxide; K_d – sorption (desorption) constant, L /kg.

A Lineweaver-Burk regression method was applied to calculate D_m and K_d .

Results and discussion

Hematite and goethite were characterized by higher content of iron (above 97 %) as some non-ferrous metals as zinc and copper as well as aluminium as impurities were detected in the goethite (Table 1). The pH values of both minerals in distilled water were slightly acidic. The exchangeable acidity of goethite was almost ten times higher than the acidity determined for hematite. Point of zero charge (PZC) was 5.35 and 7.75 for goethite and hematite, respectively.

Arsenate sorption on hematite and goethite was studied at a broad spectrum of pH of one and the same model solution. The final results revealed that at all studied pH range arsenic sorbed on goethite quite faster and effectively than sorption on hematite (Figure 1, 2). For example, the arsenic concentration at the end of experiment with goethite with slightly alkaline water (pH 8.66) was 62 µg/ L, while in experiment with hematite it was 711 µg/ L. At the end of the experiment with slightly acidic water (pH 4.74), the residual concentration of arsenic was 18 and 193 µg/ L when goethite and hematite was used as sorbent, respectively. For both sorbents, lowering of model solution pH determined the better sorption of arsenic on the surface of iron minerals. However, the percentage of arsenic removal was in the range of 91.7-97.6 in all experiments with goethite, while the values about the pollutant removal by hematite were in the range of 5.2-74.3. It could be explained by the surface properties of both minerals and the point of zero charge chiefly. Its value for goethite was 5.35 (Table 1) and when the surround solution was with lower pH a surface positive charge emerged on the minerals surface which greatly enhanced the arsenate attraction and sorption on

Table 3.

Constants and correlation coefficient of Langmuir isotherm of arsenate sorption on goethite in dependence on the model solutions pH

pH of model solution	Isotherm parameters		
	q_{max} , µg/ g	K_d , L/ g	R^2
8.66	313.6	11.09	0.9962
7.33	325.2	12.64	0.9893
6.33	377.6	16.44	0.9922
4.74	402.3	40.67	0.9827

Table 4.

Constants and correlation coefficient of Langmuir isotherm of arsenate sorption on hematite in dependence on the model solutions pH

pH of model solution	Isotherm parameters		
	q_{max} , µg/ g	K_d , L/ g	R^2
8.66	7.04	0.055	0.9758
7.33	13.18	0.89	0.9896
6.33	61.4	1.37	0.9795
4.74	64.4	2.89	0.9909

the relevant mineral surface. For that reason, the highest percentage of arsenic sorption was determined when the model solution was with slightly acidic pH (4.74). However, arsenic removal by goethite was quite efficient process even in the experiments with neutral and slightly alkaline waters. At such conditions, the goethite surface charge was negative and theoretically arsenic sorption have to be retarded significantly due to the repulsion between the same charged surfaces. However, considerable reduction of arsenic sorption wasn't noticed. The reason was the higher surface area and higher exchangeable acidity of goethite which enabled significant part of water alkalinity to be consumed and pH to be buffered within the range of 4.87-5.74 in all experiments (Figure 1). For example, the surface area of goethite varied in the range of 45 – 54 m²/ g (Grossl, and Sparks.1995; Manning et al., 1998). These processes weren't manifested so significantly during the sorption experiments with hematite because of its lower surface area and exchangeable acidity. Its surface area is in the range of 4.9-6.0 m²/ g (Ramos-Tejada et al., 2003.). For that reason, pH in experiments with slightly alkaline and neutral waters changed insignificantly and the efficiency of arsenate sorption depended on the hematite's PZC (Figure 2).

All data from sorption experiments were modeled by Langmuir equation which is still one of more oftenly used into the practice. The relevant constants and correlation coefficients for arsenate sorption on goethite and hematite which had been determined by Langmuir isotherms, are presented in Table 3 and Table 4, respectively. Their values confirmed preliminary results about arsenate sorption on both sorbents. For example, the maximum sorption capacity (q_{max}) of goethite towards the pollutant steeply increased from 313.6 to 402.3 µg/ g with the lowering pH from 8.66 to 4.74 (Table). At the same time, the distribution coefficient (K_d) increased almost fourfold to maximum value of 40.67 L/ g. R-squared value of the isotherms were with an acceptable significance (0.98-0.99). The relevant constants describing arsenic sorption on hematite were considerably lower. For example, the highest value of K_d (at pH 4.74) was 14.1 times lower than the value determined at the same conditions with goethite. It revealed also that despite

Table 5.
Kinetic of arsenate sorption on goethite in dependence on the pH of model solutions evaluated by means of pseudo-first order and pseudo-second order rate equations

pH	Equation parameters			
	Pseudo-first-order equation		Pseudo-second-order equation	
	k_1, min^{-1}	$q_e, \mu\text{g/g}$	$k_2, \text{g}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$Q_e, \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
8.66	$5.08\cdot 10^{-3}$	346.1	0.936	373.1
7.33	$5.17\cdot 10^{-3}$	349.8	0.0898	376.6
6.33	$7.50\cdot 10^{-3}$	353.0	0.0842	378.4
4.74	$2.04\cdot 10^{-3}$	376.9	0.0809	404.8

Table 6.
Kinetic of arsenate sorption on hematite in dependence on the pH of model solutions evaluated by means of pseudo-first order and pseudo-second order rate equations

pH	Equation parameters			
	Pseudo-first-order equation		Pseudo-second-order equation	
	k_1, min^{-1}	$q_e, \mu\text{g/g}$	$k_2, \text{g}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$Q_e, \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
8.66	$5.06\cdot 10^{-3}$	6.49	16.23	7.14
7.33	$4.73\cdot 10^{-3}$	11.73	12.60	12.60
6.33	$6.60\cdot 10^{-3}$	49.55	0.751	52.6
4.74	$4.95\cdot 10^{-3}$	126.37	0.321	133.3

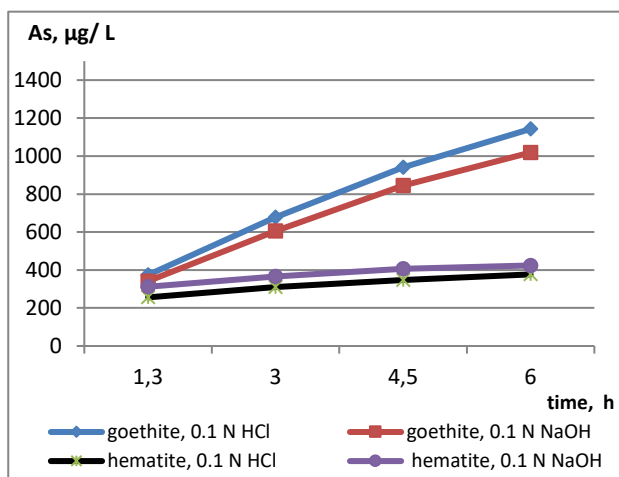


Fig.3. Arsenate desorption from hematite and goethite in dependence on the desorption solution

of conditions favouring the arsenate sorption, the process have been retarded significantly and for that reason q_{max} barely reached 64.4 $\mu\text{g/g}$.

Data from batch tests was evaluated by means of pseudo-first and pseudo-second order equations rates. It allowed not just to determine the rate constants for the relevant experimental conditions but also to reveal mechanisms which have been involved in sorption of arsenate on goethite and hematite. The arsenate sorption on goethite as well as the sorption on hematite at pH 4.74 revealed that two separate phases, fast and slow phase, have been manifested. The fast phase carried out during the first two hours from the beginning of the experiment when significant part of arsenate (62-96 %) from the model solution removed. It was determined by the higher number of surface-situated reactive groups with higher free

energy which sorbed arsenate with higher rate. For example, the rate constants (k_1 (min^{-1}) and k_2 ($\text{g}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)) of arsenate sorption on goethite and hematite at pH 4.74 were 0.0308 and 0.295, and $7.97\cdot 10^{-3}$ and 0.614, respectively. The slow phase carried out during the rest of batch test and the arsenate sorbed with significant lower rate. The freely accessible reactive groups on the sorbent surface had been saturated during the first phase and it was the main reason for the second phase occurrence. During that phase, the process carried out by the reactive groups which weren't exposed on the mineral's surface and for that reason a longer period of time was needed for sorption on them (Smith, 1999). The average values of the rate constants of pseudo-first and pseudo-second order equation rates of the arsenate sorption on goethite and hematite are shown in Table 4 and Table 5, respectively. These values are significantly lower in comparison to the relevant values determined for the fast phase of process. These results are with significant importance for the practice. They revealed that if the arsenate removal from polluted waters is carried out continuously by means a filter filled with iron hydroxides with higher surface area, the rate of sorption process will be very high and the residual pollutant concentration could be maintained below the relevant permissible levels.

By means of the relevant rate equations, arsenate equilibrium concentration (q_e) on the relevant sorbent was determined. Its value for all experiments were higher when pseudo-second order equation rate was applied in comparison to the value determined by the pseudo-first equation rate. When the model solution pH was 4.74 equilibrium concentration of arsenate (q_e) on both sorbents reached its maximum values (Tables 4 and 5). R-squared values calculated from the relevant experimental data revealed that kinetic of arsenate sorption on hematite and goethite was described considerably better by pseudo-first order equation rate than the pseudo-second order equation. It mean that arsenate removal by means of goethite and hematite was connected probably with formation of the pollutant monolayer on surface of relevant sorbent (Mok and Wai, 1994.).

In dependence of the compounds being sorbed and conditions at which the sorption process have been carried out, each sorbent has maximum sorption capacity. When this sorption capacity is reached, a regeneration of sorption's surface is needed to be applied. It is achieved usually by diluted solutions of acids or bases and the main mechanisms of the compound desorption are acidolysis and anion exchange, respectively. In this study, arsenate desorption from goethite and hematite were realized by means of 0.1N HCl and 0.1 N NaOH. These experiments were realized with goethite and hematite on which surface arsenate had been sorbed at slightly acidic pH 4.8-5.0. The initial content of arsenate was 714 $\mu\text{g/g}$ and 448 $\mu\text{g/g}$ for goethite and hematite, respectively. Total duration of desorption experiment was 6 hours and when the process was realized at acidic pH, 91.5 % and 48.1 % of arsenate from goethite and hematite, respectively, had desorbed. At alkaline conditions, 81.5 % and 51.4 % of arsenate had desorbed from the same sorbents (Figure 3).

The arsenate desorption from goethite and hematite carried out by two separate phases too. The fast phase lasted the first ninety minutes from the experiment beginning and between 38-69 % of arsenate had been desorbed from the

Table 6.

Kinetic of arsenate desorption from goethite and hematite in dependence on the desorption solution evaluated by means of pseudo-first order and pseudo-second order rate equations

Index	Equation parameters			
	Pseudo-first-order equation		Pseudo-second-order equation	
	k_1, min^{-1}	$q_e, \mu\text{g.L}^{-1}$	$k_2, \text{g.}\mu\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$q_e, \mu\text{g.L}^{-1}$
Goethite				
0.1 N HCl	0.0074	196.2	0.3855	208.3
0.1 N NaOH	0.0075	173.4	0.4096	188.68
Hematite				
0.1 N HCl	0.0079	134.5	0.2651	144.9
0.1 N NaOH	0.0069	164.2	0.1687	176.9

relevant sorbent surface. In that case, the percentage of pollutant desorption from hematite was higher than the value determined for goethite. The R-squared values of the kinetic data revealed that arsenate desorption from both sorbents was described better by pseudo-first order rate equation ($R^2 = 0.97-0.99$) than pseudo-second ones ($R^2 = 0.86-0.93$). Arsenate desorption from goethite at acidic pH carried out with higher rate during the fast phase of the process. However, the process rate decreased during the second phase, while the rate of the pollutant desorption at alkaline pH increased during this period. For that reason, the average values of rate constant determined by pseudo-first equation rate were almost equal. However, arsenate equilibrium concentration (q_e) in both desorption solutions weren't equal as higher was the content in the solution with acidic pH. Arsenate desorption from hematite carried out with higher rate at alkaline pH during the both phases than the desorption rate determined at acidic pH.

Results from this study revealed that process of arsenate sorption/ desorption carried out with higher rates and intensity on/ from goethite surface in comparison to those determined for hematite. For that reason, goethite will be tested for arsenate removal from model solution by means of column experiments in future.

Conclusions

1. The results of batch tests revealed that arsenate sorption on goethite was significantly more efficient process than in the presence of hematite. The chemisorption was the main mechanism involved during the pollutant removal on the surface of both minerals.
2. Because of the higher surface area and PZC (5.35), goethite adsorbed arsenate very efficiently from model solution at acidic as well as slightly alkaline pH. These properties determined goethite as a suitable sorbent for arsenate containing in waters where it is the only pollutant.
3. Arsenate desorption from goethite carried out with higher rate at acidic pH as the sorbent's surface was restored almost completely.

References

- Altun, M., E.Sahinkaya, I.Durukan, S.Bektas, K.Komnitsas. 2014. *Arsenic removal in a sulfidogenic fixed-bed bioreactor*. Journal of Hazardous Materials 269, 31-37. j
- APHA. 1995. *Standard methods for examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington, D.C.
- Grossl, P.R., D.L. Sparks. 1995. *Evaluation of contaminant ion adsorption/ desorption on goethite using pressure-jump relaxation kinetics*. Geoderma 67, 87-101.
- Ho, Y.S., Ng, J.C.Y., McKay, G., 2000. *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review*. Separation and Purification Methods 29, 189-232.
- Jonhson, D.L. and M.E.Q. 1971. *Spectrophotometric determination of arsenite, arsenate, and phosphate in natural waters*. Analytica Chimica Acta 58: 289-299.
- Lagergren, S., 1898. *About the theory of so called adsorption of soluble substances*. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar 24-4, 1-39.
- Manning, B.A., S.E. Fendorf, S. Goldberg. 1998. *Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes*. Environmental Science & Technology. 32, 2383-2388.
- Marcano-Martinez, E., McBride, M.B., 1989. *Comparison of the titration and ion adsorption methods for surface charge measurements in Oxisols*. Soil Science Society of America Journal 53, 1040 - 1045.
- Mohan, D. and C.U. Pittman. *Arsenic removal from water/ wastewater using adsorbents- A critical review*. Journal of Hazardous Materials 142, 1-53.
- Mok, W.M. and C.M.Wai. *Mobilization of arsenic in contaminated river waters*. In: Nriagu J.O. (ed.). *Arsenic in the environment. Part 1*. New York: Wiley, 1994. p. 99-117
- Penners, N.H.G. & Koopal, L.K.. 1986. *Preparation and optical properties of homodisperse hematite hydrosols*. Colloids & Surfaces 19, 337-349.
- Ramos-Tejada M.M. 2003. *Interfacial and rheological properties of humic acid/hematite suspensions*. Journal of Colloid Interface Science, 268, 85.
- Sharma, V. and M.Sohn. 2009. *Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformation, and remediation*. *Environment International* 35, 743-759.
- Smith, K.S. *Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits*. In: *Reviews in Economic Geology. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*. G.S.Plumlee & M.J.Logsdon (eds.). published by Society of Economic Geologists.
- Strawn, D.G. and D.L. Sparks. 2000. *Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb (II) sorption and desorption in soil*. Soil Science Society of American Journal 64, 144-156.
- Vogel, C.M. and M.D.Johnson. 1998. *Arsenic remediation in drinking waters using ferrate and ferrous ions*. WRRRI technical completion report no. 307; 21.

The article has been recommended for publication by department "Engineering geocology".

СЪСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВИ НА РАЗВИТИЕТО НА ПОДЗЕМНОТО ГРАДСКО СТРОИТЕЛСТВО КАТО ЧАСТ ОТ ПРОБЛЕМИТЕ НА УСВОЯВАНЕТО И ЗАПАЗВАНЕТО НА ЗЕМНИТЕ НЕДРА

Тотев Л.¹, Картозия Б.А.², Корчак А.В.³

¹ Минно-геоложки университет, София, България, rector@mgu.bg

² Московски минен институт НИТУ МИСус, Русия

³ Московски минен институт НИТУ МИСус, Русия, korchak@msmu.ru

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПОДЗЕМНОГО ГОРОДСКОГО СТРОИТЕЛЬСТВА КАК СОСТАВНОЙ ЧАСТИ ПРОБЛЕМЫ ОСВОЕНИЯ И СОХРАНЕНИЯ НЕДР ЗЕМЛИ

Тотев Л.¹, Картозия Б.А.², Корчак А.В.³

¹ Горно-геологический университет, София, България, rector@mgu.bg

² Московский горный институт НИТУ МИСус, Россия

³ Московский горный институт НИТУ МИСус, Россия, korchak@msmu.ru

За развитието на икономиката на много страни в света голямо значение има усвояването на природните ресурси, в това число и на земните недра. Комплексното усвояване и запазване на земните недра е област от човешката дейност, която е свързана с изучаването и практическото използване на земната повърхност с цел постигане на необходимите жизнени стандарти на обществото.

От общият проблем на усвояването на подземното пространство, като изключително важно направление следва да се отбележи усвояването на подземното пространство на големите градове - **мегаполиси** [1].

Растящият интерес към усвояването на подземното пространство до голяма степен се определя от редица предимства на подземните съоръжения. Усвояването на подземното пространство с цел разполагане в това пространство на обекти с различно предназначение, освен повишаване на ефективността при използване на недрата, икономия на територия и запазване на екологията, позволява да се намалят разходи на енергия за отопляване и охлаждане на помещенията, да се намалят експлоатационните разходи в сравнение с алтернативни съоръжения на повърхността, да се намали влиянието на климатичните условия. Способността на скалния масив да предпазва от външни въздействия позволява широко да се използват подземните съоръжения като скривалища за хора от оръжия за масово поразяване и защита при катастрофи и стихийни бедствия.

Във връзка с намаляване на свободните територии за жилищно строителство и съответната инфраструктура в големите градове, се засилва интерес към проблема за усвояване на градското подземно пространство. С каква цел, кой и как е длъжен да реши този проблем? Проблемът има глобален комплексен характер и за решаването му е привлечен широк кръг от различни науки и специалности. Важната роля при решаването на този проблем се отрежда на минните инженери-строители, които на практика могат да реализират най-сложни проекти за усвояване на подземното пространство в градове. В настоящата статия са анализирани състоянието на проблема, възможните насоки за решаването му, а също така са формулирани основополагащите въпроси при усвояването на подземното пространство на мегаполисите, решаването на които ще позволи да се решат и въпросите за подобряване на комфортността на живота на градското население.

Бързият ръст на числеността на населението на планетата определя и ръста на показателя на плътността на населението. В табл. 1 са показани изборителните му стойности за 20 страни.

Поради тази тенденция, в целия свят проблемът с недостига на територии в големите градове става все по-остър. Това най-добре се вижда, например, в мегаполисите на Китай, Индия, Пакистан, Япония, Турция, Бразилия и др. Броят на населението в тях е в границите от 11 до 24 милиона, а плътността е от 3 до 20 хиляди човека на квадратен километър. (табл. 2)

Таблица 1

Място в класацията	Страна	Плътност на население чов./км ²
1	Монако	16500
12	Южна Корея	501.37
14	Холандия	400.09
2	Сингапур	7326.12
18	Индия	361.22
20	Япония	337.16
21	Белгия	332.68
32	Виетнам	260.49
33	Великобритания	254.03
35	Германия	229.12
37	Пакистан	212.12
41	Италия	200.52
55	Китай	139.57
67	Франция	119.64
82	Испания	91.27
98	България	63,9
141	САЩ	33.1
180	Русия	8.39
186	Канада	3.43
193	Монголия	1.77

Таблица 2

№№	Град (страна)	Население, чов.	Площ на града, км ²	Плътност на население, чов./км ²
1.	Шанхай (Китай)	24150000	6340,3	3809
2.	Карачи (Пакистан)	23500000	3527,0	6663
3.	Пекин (Китай)	21516000	16410,54	1311
4.	Делхи (Индия)	16314818	1484,0	7846
5.	Лагос (Нигерия)	15118780	999,58	17068
6.	Истанбул (Турция)	13854740	5461,0	6467
7.	Гуанчжоу (Китай)	12700800	3843,43	3305
8.	Мумбай (Индия)	12655220	603,40	20680
9.	Москва (Русия)	12111194	2510,12	4825
10.	Дака (Египет) ?	12043977	815,8	14763

На конференцията на статистиците в Сиатъл (Joint Statistical Meetings 2015) учените представиха прогнозите си за бъдещето на човечеството. Сега на планетата живеят 7,3 милиарда души. Към края на столетието общият брой на населението на Земята ще достигне 9 милиарда души. Учените смятат, че критичният брой на населението, от гледна точка на запазване на екологичната безопасност на планетата, е 12 млрд. души.

Според предвижданията, към 2025 година населението във всеки от най-големите мегаполиси в света ще наброява от 19 до 35 млн. души.

Урбанизацията е довела до негативни промени на геоложката среда, изчерпване на водните ресурси, замърсяване на почвата и атмосферата, възникване на техногенни и анти-биогенни фактори, негативно влияещи на човешкото здраве. Затова опазването и подобряването на околната среда в градове е актуален проблем във всичките сфери на градското стопанство.

Интензивното безсистемно строителство на обекти в подземното пространство на градовете мегаполиси причинява непоправима вреда на околната среда. Само планово, комплексно и рационално използване на подземното пространство ще осигури развитие на

подземната инфраструктура на градове мегаполиси. Поради тази причина се наблюдава преминаване от обособени подземни съоръжения (линии на метро, комуникации, автомобилни паркинги и др.), към изграждане на едрообемни многофункционални обекти [2, 3]. Подобни подземни обекти отдавна съществуват в много градове по света: в САЩ, Япония, Германия, Южна Корея, Канада и др. В тях, най-често, едновременно са изградени железопътни възли за прекачване, подземни паркинги, магазини, търговско-развлекателни комплекси, станции на метро.

В голямата част от мегаполиси в света се набелязва възприемане на японската концепция за градо-строителството: «Колкото градът расте нагоре - толкова той трябва да се спуска надолу». В трудовете на автори [4,5] се повдига въпрос за създаване на подземни градове - дубльори, в които се предполага не перманентно, а постоянно присъствие на човека. Авторите предполагат, че в отдалеченото бъдеще строителството на такива градове ще стане междинно решение преди началото на ерата на неизбежното усвояване от човечеството на планетите от околослънчевото пространство.

Особеността на предлагания подход се състои в принципно различното, по-широко разбиране на проблема за усвояване на подземното пространство на града, което трябва да се разглежда не като еднократно строителство на отделни, дори уникални подземни съоръжения. В нашата представа усвояване на подземното пространство, в това число и в мегаполисите, във всичките му аспекти има планов и комплексен подход при застрояването на годините за тази цел участващи от масиви, както в съществуващата част на града, така и в развиващите му се райони, в тясна връзка с перспективните планове за развитие на надземните градски територии.

С други думи, решавайки въпросите при застрояване на нова градска територия, наред с комплекси от граждански сгради и съоръжения и съпътстващата инфраструктура, е необходимо да се проектира и използването на подземното пространство. Да се проектира рационално и в пълен обем.

Усвояването на подземното пространство на градските територии трябва комплексно да се съчетава със застрояването на повърхността, допълвайки инфраструктурата или освобождавайки повърхността за екологични цели.

Използване на подземното пространство е необходимо за градове от всички категории, разликата е само в номенклатурата и количеството на съоръженията, които е целесъобразно да се разполагат под земната повърхност от гледна точка на капиталови разходи и социално-икономически ефект.

Анализът на чуждия опит при усвояването на подземното пространство на градовете показва, че оптималните условия за осигуряване на устойчиво развитие и комфортния живот се постигат, когато делът на подземните съоръжения от общата площ на изграждащите се обекти е 20-25%. Към настоящия момент този показател за Москва е само 11%, а за София по-малко от 5%.

Формиране на цялостен научен и инженерен миروглед като система от устойчиви възгледи на проблема за усвояване на подземното пространство е невъзможно без съответната фундаментална научна база. Обаче, към днешния ден тя все още се намира в стадий на развитие.

Необходима е комплексна програма за усвояване на подземното пространство на мегаполиси, която трябва да съдържа следните раздели: нормативно осигуряване, ресурсно осигуряване, финансово-икономически блок и организационно съпровождаване.

Основните цели в тази програма са:

- осигуряване на максимално използване на подземното пространство при формиране на съвременната планировъчна и архитектурно-пространствена структура на града;
- разработване на основните направления на усвояването на подземното пространство на града;
- създаване на система за стимулиране на усвояването на подземното пространство на града;
- повишаване на надеждността, енергоефективността и дълговечността на подземните съоръжения, осигуряване на безопасността при експлоатацията им в нормални условия, а също така при извънредни ситуации.

Концепцията за усвояването на подземното пространство на мегаполисите трябва да съдържа съответната методология, стратегия и аргументирано да отговаря на следните главни въпроси: **какво, колко, къде, как и в каква последователност да се строи в подземното пространство и как да се експлоатират подземните обекти.**

Методологията за усвояване на подземното пространство е научно обоснована система от принципи и методи на дейността при формирането на подземната инфраструктура на града.

Стратегия за усвояване на подземното пространство следва да се разглежда като начин на действия за постигане на набелязаната цел, основаваща се на дългосрочното планиране в съответствие с приетата методология.

Ще разгледаме най-главните въпроси при усвояване на подземното пространство на мегаполиси.

Какво, колко и в каква последователност да се строи в подземното пространство?

Номенклатурата на подземните обекти е голяма. Подземните съоръжения според предназначение и използване може да се систематизират в четири вида:

- подземни обекти със стопанско предназначение: минно-промишлени предприятия, промишлени предприятия, транспорт, инженерни комуникации, хранилища и т.н.;
- подземни съоръжения със социално предназначение: културно-просветителски и спортни съоръжения, търговски обекти, хранене, битово обслужване, изследователски учреждения, медицински обекти;
- подземни съоръжения с екологично предназначение: пречиствателни съоръжения, съоръжения за погребване на отпадъци, смето-преработващи предприятия и т.н.;
- подземни съоръжения със специално и военно предназначение.

Обаче, те не всички са подходящи за градската инфраструктура. Затова е необходимо, преди всичко, да се направи номенклатура на подземните съоръжения и да се подреди според значимостта им за жизнеосигуряването на града, което в крайна сметка и определя приоритетите при поредността на строителството.

Къде да се строи и къде да не се строи?

Въпросите за възможността на строителството на подземни обекти се определят от множество фактори. На първо място е целесъобразността на строителството. И преди всичко икономическата целесъобразност. Анализът на трудовете на водещи учени и чуждестранният опит показват, че подземното пространство е най-важен държавен ресурс поради неговата ефективност, обусловена от:

- прогресивното намаляване на свободни терени на повърхността на земята, които са годни за използване за народностопански цели;
- необходимостта от осигуряване на безопасност при произвеждане и устройството на подземни хранилища с дълъг период на експлоатация;

- нарастващата вреда, нанасяна на околната среда от наземни съоръжения и промишленост;
- отсъствието на алтернатива за комплексно усвояване на подземното пространство на мегаполисите;
- възможността за усвояване на подземното пространство при отчитане на различните свойства на недрата и скалните масиви.

Качеството на подземните съоръжения и икономическата ефективност на усвояването на подземното пространство до голяма степен се определят от технологията на прокарване на подземните съоръжения и архитектурно-планировъчните решения за подземните обекти.

Съвременните подземни съоръжения са големи сложни интелектуални системи с вградени инвариантни технически и архитектурни решения, отговарящи на съвременните изисквания за критериите «полезност, здравина и красота». Подземните съоръжения от ново поколение предполагат използването на свойствата на скалния масив и мерки по укрепване на скалите, повишаване на устойчивостта на подземните обекти и предотвратяване на пропаданията на земната повърхност и възможните негативни последствия. Такива подземни съоръжения са оборудвани с нови системи за вентилация, безопасност и евакуация на хора при възникване на пожари и могат да се използват като укрития при извънредни обстоятелства, предвиждат използване на добра организация на строителните работи, оптимално разположение на строителните площадки, изпълнение на работите съгласно разработените графици и ефективни схеми при инвестиране на строителство. Строителство на съвременните подземни съоръжения е невъзможно без привличане на опитни изпълнители - специализирани строителни и машиностроителни фирми, притежаващи високи технологии, а също така проектантски организации на световно ниво.

В съвременните условия голямо значение придобива системата за критерии и показателите за оценяване на ефективността на инвестиционните проекти. Анализът на научните публикации, резултатите от оценката на инвестиционните проекти и бизнес планове показва, че постигането на приемливи технико-икономически и финансови показатели в инвестиционните проекти е възможно само по пътя на най-доброто съчетаване на подсистемите и параметрите на проекта за подземен обект. Така например, при строителство на подземните съоръжения се разглеждат различни варианти за разполагането им в дълбочина и конфигурации, способи за прокарване на минните изработки, организация на строителството, крепежни конструкции на подземни минни изработки и укрепване на вместващи скални масиви с цел повишаване на тяхната устойчивост за предотвратяване на пропадане на земната повърхност, използване на минно-транспортното оборудване и строителната техника, техническите, архитектурните, конструктивните и обемно-планировъчните решения.

Необходимо е също така да се помни, че при разработване на инвестиционни проекти и тяхната експертиза, се извършва оценка за въздействие на всеки подземен обект върху околната среда и съответствие на приетите решения на техническите условия и изискванията на съгласуващите организации и инвестори.

Известни са различни критерии за оценяване на целесъобразността на усвояването на подземното пространство. Използвайки тези критерии, ние улесняваме взимането на решения за икономическата ефективност на усвояването на подземното пространство. Но с цел по-голямата обективност и всеостранност на оценката за икономическата ефективност на усвояването на подземното пространство и намиране на нови подходи към този проблем е необходимо да се разшири спектъра на критериите. Такъв критерий, например, е необходимостта от усвояване на подземното пространство, която се определя от недостиг на територии, липса на стратегически запаси от енергоносители и питейната вода (под земята), екологично претоварване на околната среда от различни отпадъци и др.

Тъй като свойствата на подземните съоръжения са функция от способността им да осигурят непрекъсната работа на подземния обект в определени условия, с отчитане на предотвратяване на вредни последствия, то става ясно, че в качеството на критерий за целесъобразността на усвояване на подземното пространство, се определя продължителната устойчивост на подземните съоръжения, надеждността им като скривалища от оръжия за масово поразяване в определени периоди и при извънредни ситуации, като хранилища на токсични отпадъци, складове за стратегически запаси на енергоносители, продоволствия и питейна вода и т.н.

Икономическите фактори също трябва да се разглеждат като критерий за оценка за целесъобразността на усвояването на подземното пространство.

Обосновките на инвестициите, разработени в съответствие с еталона, служат като основание за вземане на решения за стопанската необходимост, техническата възможност, финансовата, икономическата и социалната целесъобразност на строителството, получаване на акт за избор на терен за разполагане на обекта и извършване на проектно-проучвателни работи. Обосновките на инвестициите се подлагат на държавна експертна проверка по установен ред.

Съвременните методи за оценка на икономическата ефективност и целесъобразността на усвояване на подземното пространство съдържат: система от критерии и показатели за оценка на ефективността на инвестиционните проекти; оценяване на тяхна сравнителна икономическа ефективност; финансовата и бюджетна ефективност на проекта; ефективността на реализацията на инвестиционния проект; особеностите на оценяване на ефективност на проекти при чуждестранни участници; оценка на социалните и екологични последствия от реализацията на проекта; изчисляване на инвестиционните рискове.

В резултат на общата оценка на икономическата ефективност на инвестиционния проект и анализа на неговата устойчивост се определят основните технико-икономически показатели, сред които е и обемът на инвестициите, необходими за реализацията на проекта, продължителността на строителството, печалбата, срока на възвръщаемост на инвестициите, дисконтирания срок на откупуване, вътрешната норма на доходност, дискон-

тирания чист доход за разчетния период, рентабилността, източниците на финансиране на проекта (собствени и кредитни средства, бюджетни субсидии) и сроковете за връщане на кредити.

Методическите препоръки за разработване на бизнес плана, обосновките на инвестициите в строителство на предприятия и еталонът описват методите за разработване на бизнес плановете на инвестиционния проект като програма за влагане на финансови средства за реализация на иновационен проект с цел последващото получаване на печалба. Анализът на еталона и описаните в него методически препоръки за оценка на икономическата ефективност на инвестиционния проект показва, че резултатите от оценката на основните параметри и показатели се извършва на база на изучаване на условията за строителството на обекти, техническите, технологичните, строителните и архитектурните решения, а също така организацията на строителството и анализа на основните технико-икономически показатели и финансиране на строителството. Съвкупната оценка на икономическата ефективност се определя чрез анализ на многомерен вектор на оценките на техническото и икономическото ниво на технико-икономическата обосновка на инвестициите и бизнес плановете за строителството на подземните съоръжения, а също така чрез определяне на степента на съответствие на тези обосновки и бизнес плановете на основните постижения на науката и техниката, нормите на проектиране, правилата за безопасност, строителните норми и правила. Икономическата страна на обосновките на инвестициите се разглежда в еталона като главен критерий за целесъобразност на усвояване на подземното пространство.

Икономическата ефективност на строителството на подземен обект включва стопанската и финансовата целесъобразност за реализация на проекта; техническата възможност за реализацията му; ползата от реализацията на проекта (икономическа и социална); финансовата устойчивост на проекта; прогресивността на използваните в проекта научно-технически решения, технологии, оборудване.

В същото време е необходимо да се има предвид, че за всеки подземен обект задължително се прави и избор на икономически ефективни схеми за инвестиране на строителството.

Оценката на икономически показатели за ефективност на инвестициите като цяло да се извършва при съвкупност на свойствата на проекта, тоест с отчитане на неговите качества. Важно е да се отбележи, че без стабилна държавна подкрепа, както показва чуждестранната практика, усвояването на подземното пространство на мегаполиси или е невъзможно или е неефективно.

В Москва и в София в централната градска част и прилежащите към нея райони, има доста търговски обекти, които привличат към себе си голям брой транспортни единици и хора. От тази гледна точка те не са обекти от първостепенно значение. Но по-нататъшното разширяване на транспортните мрежи и строителството на подземни паркинги се явява за тези мегаполиси насъщчен проблем. Няма смисъл да се говори за важността от прокарване на

комуникационни тунели с различно предназначение - без тях животът на града е невъзможен.

Вторият основен фактор са минно-геоложки и геомеханични характеристики на скалния масив, които позволяват строителството не на всеки тип на подземно съоръжение. В последно време се прибавя още и геодинамичната характеристика на масива. Строителството на градски подземни съоръжения е необходимо да се извършва с отчитане това, че скален масив вече има не природен, а природо-техногенен произход.

Трето, съществуват общи ограничения за подземното строителство в мегаполиси, такива като особеностите на геоложкия строеж на района на строителството, съществуващите подземни обекти и наземното застрояване; охранителни зони на паметници на културата, природни комплекси. Тези ограничения могат да повлияят на предназначението, размера и особеностите на конструкциите на планираните за строителство обекти. Оттук възниква съвършено нов въпрос при проектирането: **къде не може да се строят подземни съоръжения?** Необходимо е да се отбележат специалните зони в историческите градски райони, в които, с цел гарантиране на запазването им, строителството на подземни съоръжения трябва да бъде забранено или силно ограничено.

За решаване на всичките отбелязани проблеми се изисква райониране на градските територии с определяне на участъци, допускащи строителство на едни или други според значимостта им подземни обекти.

Съществуват големи резерви, позволяващи съществено да се увеличат обемите на подземното строителство, а именно: разширяване на списъка на видовете съоръжения, разполагането на които е допустимо в подземното пространство; икономическо стимулиране на усвояването на подземното пространство; прилагане на нови градо-строителни и проектни решения, по-нататъшно усъвършенстване на законодателството и нормативната база.

Как да се строи?

Арсеналът на подземното строителство, както в Русия, така и зад граница, наброява множество способности и технологии за провеждане на минно-строителни работи. В последно време са създадени уникални образци на проходческата техника. Глобализацията на производството в сферата на подземното строителство, се разбира като как интеграция, сближаване на възгледите и подходите, изграждане на общо разбиране за основните принципи при решаване на проблемите, предопределя излизане извън рамките на създаващите се от десетилетия отраслови и ведомствени интереси. Този процес се съпровожда от прехода от тясно специализирани организации към многопрофилни. Периодът, когато интересите на строителите са се ограничавали само от строителството на метро, или колекторни тунели, или основи и фундаменти, отива в минало.

На днешен ден строителните организации значително са разширили профила си и са в състояние да строят подземни обекти с различно функционално

предназначение и всякаква сложност. Подземните градски обекти стават все по-мощни и разнообразни по своето функционално предназначение. Например, в Москва, почвайки от подземните гаражи, след това построявайки търговско-развлекателен комплекс на Манежния площад и успешно решавайки проблема с комплекса Москва-Сити, е извършено строителство на обекти на световно в техническо отношение ниво: Лефортовския и Серебряноборски тунели. Последният има дължина 3126 метра, диаметър 14,2 метра и е прокаран на дълбочина 27-44 метра. Оценявайки като цяло нивото на научната, техническата и технологичната обезпеченост на подземното строителство, смело може да се говори за това, че на днешен ден в градското подземно строителство са се формирали научно-технически сили, които имат капацитет за реализация на проекти от всякакво ниво на сложност.

Заедно с това са нужни нови подходи към избора на способности и технологии на строителството, нова идеология на проектиране, осигуряваща, в частност, максимално съкращаване на икономическите, техническите и организационните рискове. Всеки от гореизброените рискове от общ характер представлява интегрирано проявяване на рискове от по-частен характер. Например, нарушаването на сроковете за строителство на тунел може да бъде предизвикано от съчетаване на такива рискове, като несъвършенството на минно-проходческото оборудване, недостоверността на данните за геоложки и геомеханични проучвания, недостатъчно квалифицираното кадрово осигуряване, форс-мажорни обстоятелства и др. Затова един от основните принципи, залегнали в изследванията за усъвършенстване на методите за проектиране и строителство на обектите от всякакво функционално предназначение, трябва да бъде принципът за минимизиране на щетите от последствията от отрицателните проявления на посочените рискове. Актуален проблем за прогреса в подземното градско строителство е научното съпровождане.

Как да се експлоатират подземните обекти?

Времената, когато всеки сам за себе си е проектирал, строил и експлоатирал, трябва да останат в минало. Особеностите на експлоатация, а може би и възможността за повторно използване на подземното съоръжение, трябва да се отчитат още на етап проектиране на строителството. Ярък пример за негативни последствия от неотчитане на това обстоятелство стана невъзможността да се използват в пълна степен изработките на затваряните въглищни мини. А това е огромен в мащабите на страната ресурс – в минните изработки би могли да бъдат разположени резервоари за прясна вода, складове, хранилища и други обекти.

Когато проектирането, строителството и последващата експлоатация станат наистина звена от една технологична верига, ще отпаднат доста въпроси, свързани, в частност, с извънпланови ремонти, нерационално използвани финансови и материални ресурси. Несъмнено, качеството на експлоатираните обекти трябва стане по-високо.

Голям проблем се явява липсата на ефективно урегулиране в областта на регистриране на правата на собственост на подземен обект, принципа на заплащане за ползване на ресурса, съгласуваността и единовластието в управлението на всички процеси при усвояването на подземното пространство, ясната стратегия за комплексното усвояване на този най-сложен и най-важен георесурс на мегаполисите. Необходимо е да се осъществява зонално урегулиране на създаване и промяна на подземните обекти на недвижимост в състава на Правилата за земеползване и застрояване на града.

Нормативно-правовата база за подземното строителство в мегаполисите в областта на осигуряване на безопасността от техногенни или природни заплахи, защитеността на подземните обекти в условията на терористична заплаха, трябва да бъде безусловен приоритет през целия жизнен цикъл на подземните съоръжения - от проектирането, строителството, експлоатацията и ликвидацията или консервацията.

Решаването на гореизброените проблеми в областта на усвояване на подземното пространство на мегаполиси ще създаде условия за формиране на благоприятна икономическа среда за реализация на скъпоструващи програми за подземното строителство, за повишаване на инвестиционна привлекателност на реализиращите се проекти, за заинтересувано използване на най-ефективни иновационни технологии, за повишаване на нивото на екологична безопасност на всички процеси при усвояването, включително и по-нататъшната продължителна експлоатация на подземните обекти, за ръст на заинтересоваността на всички участници в усвояването за решаване на общоградските задачи за създаване на комфортни условия за живот на градското население.

Литература

- Картозия Б.А., Корчак А.В., Левченко А.Н. Проблеми на методологията и практиката на усвояването на подземното пространство на мегаполисите, М., Горный журнал, № 9, 2014, стр. 60-64.
- Корчак А.В., Тотев Л. Влияние на технологията на строителството на подземни съоръжения върху безопасността на функционирането им, ANNUAL of University of mining and geology «St. Ivan Rilski», Volume 55, Part 2: Mining and mineral processing, Sofia, 2012, стр.35-37.
- Картозия Б.А., Корчак А.В., Тотев Л. Принципи на усвояване на подземното пространство в големи градове мегаполиси, ANNUAL of University of mining and geology «St. Ivan Rilski», Volume 55, Part 2: Mining and mineral processing, Sofia, 2012, стр.32-34.
- Картозия Б.А. Усвояване на подземното пространство на големи градове. Нови тенденции. Трудове на Международен научен симпозиум «Седмицата на миньора 2015», М., Издателство М., «Горная книга», стр. 615-630.
- Картозия Б.А., Корчак А.В. Усвояване на подземното пространство на мегаполис. М., ИД ООО «Роликс», 2016, 28стр.