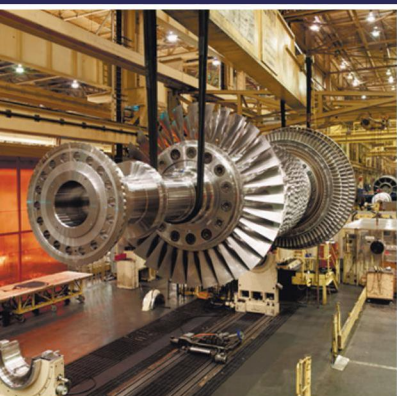


ISSN 2411-3336

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА



НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ



ИЗДАЕТСЯ С 1907 ГОДА

том 220



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • 2016



Издаются с 1907 года

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА

научный журнал

Том 220

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • 2016

Учредитель Санкт-Петербургский горный университет

Разделы

- Геология • Горное дело • Нефтегазовое дело
- Металлургия и обогащение
- Электромеханика и машиностроение
- Геонаноматериалы
- Геоэкология и безопасность жизнедеятельности
- Геоэкономика и менеджмент
- Горное образование: традиции и перспективы в XXI веке
- Слово молодому ученому

Журнал включен в базу данных
Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)
Научной электронной библиотеки <http://elibrary.ru>
и в международную реферативную базу данных GeoRef

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией РФ
в действующий Перечень ведущих рецензируемых научных
журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы
основные научные результаты диссертаций на соискание ученых
степеней доктора и кандидата наук

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-64439 от 31.12.2015

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.02

Редакция

Начальник РИЦ В.Л. Лебедев
Начальник отдела И.Г. Ребенцова

Редакторы:
Е.С. Дрибинская
И.В. Неверова
Н.И. Сочивко

Компьютерная верстка:
В.И. Каширина
Н.Н. Седых
Л.П. Хлюпина

Редакционный совет

В.С. Литвиненко, д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербург, Россия (председатель)
А.А. Барях, д-р техн. наук, профессор, Пермь, Россия
Л.А. Вайсберг, чл.-кор. РАН, д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербург, Россия
Г.Б. Клейнер, чл.-кор. РАН, д-р экон. наук, профессор, Москва, Россия
Ю.Б. Марин, чл.-кор. РАН, д-р геол.-минерал. наук, профессор, Санкт-Петербург, Россия
С.С. Набойченко, чл.-кор. РАН, д-р техн. наук, профессор, Екатеринбург, Россия
М.А. Пашкевич, д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербург, Россия
В.Е. Сомов, д-р экон. наук, канд. техн. наук, профессор, Кириши, Россия

Иностранные члены редакционного совета

Олег Анцуткин, профессор, Лулео, Швеция
Хал Гургенчи, профессор, Брисбен, Австралия
Волли Калм, профессор, Тарту, Эстония
Анджей Краславски, профессор, Лаппеенранта, Финляндия
Эдвин Крое, профессор, Фрайберг, Германия
Илпо Мутикайнен, профессор, Хельсинки, Финляндия
Павел Власак, профессор, Прага, Чехия
Габриэль Вейсс, профессор, Кошице, Словакия

Редакционная коллегия

В.С. Литвиненко, д-р техн. наук, Санкт-Петербург, Россия (главный редактор)
В.Л. Трушко, д-р техн. наук, Санкт-Петербург, Россия (зам. главного редактора)
В.Г. Афанасьев, д-р ист. наук, Санкт-Петербург, Россия
В.Н. Бричкин, д-р техн. наук, Санкт-Петербург, Россия
С.Г. Гендлер, д-р техн. наук, Санкт-Петербург, Россия
М.А. Иванов, д-р геол.-минерал. наук, Санкт-Петербург, Россия
Д.Н. Лигоцкий, канд. техн. наук, Санкт-Петербург, Россия
Т.В. Пономаренко, д-р экон. наук, Санкт-Петербург, Россия
А.Г. Протосеня, д-р техн. наук, Санкт-Петербург, Россия
М.К. Рогачев, д-р техн. наук, Санкт-Петербург, Россия
А.Г. Сырков, д-р техн. наук, Санкт-Петербург, Россия
Ю.А. Сычев, канд. техн. наук, Санкт-Петербург, Россия
А.Е. Череповицын, д-р экон. наук, Санкт-Петербург, Россия
В.А. Шпенст, д-р техн. наук, Санкт-Петербург, Россия

СОДЕРЖАНИЕ

Геология

<i>Алексеев В.И.</i> Редкометалльные граниты в структурах российского сектора Тихоокеанского рудного пояса	515
<i>Арсентьев В.А., Котова Е.Л.</i> Новая технология сухого обогащения золы уноса угольных электростанций на основе методов прикладной минералогии.....	521
<i>Котова О.Б., Шабалин И.Л., Котова Е.Л.</i> Фазовые трансформации в технологиях синтеза и сорбционные свойства цеолитов из угольной золы уноса.....	526

Горное дело

<i>Парамонов Г.П., Ковалевский В.Н., Мозер Петер.</i> Повышение сохранности минерального сырья при отделении монолита от массива горных пород с использованием газогенераторных паротронов	532
<i>Михайлов А.В.</i> Угле-торфяные композиции для сжигания в котельных	538
<i>Шабаров А.Н., Цирель С.В., Гончаров Е.В., Зубков В.В.</i> Технология добычи газообразного топлива на основе комплексной подземной газификации и дегазации угольных пластов	545
<i>Шулюпин А.Н.</i> Неустойчивость течения в добычной скважине на месторождении парогидротерм	551

Нефтегазовое дело

<i>Гасумов Р.А.</i> Особенности разработки малых месторождений (на примере газоконденсатных месторождений Северного Кавказа).....	556
<i>Проскураков Р.М., Коптева А.В.</i> Неразрушающие методы контроля качества и количества нефтяных потоков.....	564

Металлургия и обогащение

<i>Александрова Т.Н.</i> Ключевые направления переработки углеродистых пород.....	568
<i>Александрова Т.Н., Рассказова А.В.</i> Исследование зависимости качества угольных топливных брикетов от технологических параметров их производства.....	573
<i>Бажин В.Ю.</i> Изменение термопластичности низкосортных углей при селективном извлечении металлов	578
<i>Кусков В.Б., Бажин В.Ю.</i> Использование различных видов углеродсодержащего сырья для получения тепловой энергии	582
<i>Дубовиков О.А., Бричкин В.Н.</i> Направления и перспективы использования низкосортного технологического топлива в производстве глинозема	587
<i>Кондрашева Н.К., Салтыкова С.Н.</i> Оценка возможности использования горючих сланцев и сланцезольных отходов в промышленности.....	595
<i>Петров Г.В., Калашиникова М.И., Фокина С.Б.</i> Закономерности поведения селена и хрома в окислительно-восстановительных процессах при гидрометаллургической переработке твердофазных продуктов экстракционного получения рения.....	601
<i>Шабаров А.Н., Николаева Н.В.</i> Комплексное использование отходов переработки теплоэлектростанций.....	607

Геонаноматериалы

<i>Сухомлинов В.С., Мустафаев А.С.</i> Пространственное распределение энергоснабжения при распространении пучка быстрых электронов в воздухе	611
--	-----

Геоэкология и безопасность жизнедеятельности

<i>Игнатьев С.А., Кессель Д.С.</i> Влияние геометрии поверхности и инсоляции на температурный режим зеленой кровли в условиях Санкт-Петербурга	622
--	-----



УДК 552.321:551.24(571.6)

РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫЕ ГРАНИТЫ В СТРУКТУРАХ РОССИЙСКОГО СЕКТОРА ТИХООКЕАНСКОГО РУДНОГО ПОЯСА

В.И.АЛЕКСЕЕВ

Санкт-Петербургский горный университет, Россия

Приведены данные о геологии районов развития редкометалльных гранитов в российском секторе Тихоокеанского рудного пояса, которые заставляют по-новому взглянуть на Восточно-Азиатскую гранитоидную область и уточнить ее металлогению. Рассмотрена история изучения редкометалльных гранитов российского Дальнего Востока. Как правило, их обнаруживают около крупнейших вольфрамово-оловорудных месторождений, но много позже открытия последних, на стадиях оценки и разведки. На ранних этапах регионального геологического изучения редкометалльные граниты ускользают от внимания геологов вследствие малых размеров, слабой эродированности и внешнего сходства с более ранними гранитами. На примере Центрально-Полоусного, Баджалского и Куйвиеем-Пыркакайского районов охарактеризованы структурно-геологические условия локализации редкометалльных гранитов. Путем сравнительного анализа геологических обстановок установлены: ареальный характер проявления редкометалльных гранитов; их приуроченность к позднемезозойским орогенным сводовым поднятиям складчатых сооружений над глубинными гранитоидными батолитами; размещение в участках пересечения продольных и поперечных глубинных разломов; тяготение к окрестностям докембрийских срединных массивов. Сходство структурно-геологических условий проявления изученных рудоносных гранитов служит подтверждением гипотезы о едином этапе позднемелового редкометалльного магматизма в российском секторе Тихоокеанского рудного пояса и о существовании в регионе магматической суперпровинции – Дальневосточного пояса редкометалльных гранитов, включающего Новосибирско-Чукотскую, Яно-Колымскую и Сихотэ-Алинскую редкометалльно-гранитовые провинции.

Ключевые слова: редкометалльный гранит, структуры, разлом, орогенный свод, интрузивный комплекс, Тихоокеанский рудный пояс, Дальний Восток.

Как цитировать эту статью: Алексеев В.И. Редкометалльные граниты в структурах российского сектора Тихоокеанского рудного пояса // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.515-520. DOI 10.18454/PMI.2016.4.515

Введение. Во многих вольфрамово-оловорудных провинциях Европы, Австралии, Африки и обеих Америк установлены редкометалльные литий-фтористые граниты, насыщенные акцессорными минералами в промышленных количествах и ответственные за генерирование рудоносных растворов [4]. В России издавна известны редкометалльные граниты (РГ) Центральной Азии [12, 13]. В данной статье рассмотрена геологическая позиция наиболее молодых и наименее изученных редкометалльных гранитов Северо-Восточной Азии, обнаруженных в российском секторе Тихоокеанского рудного пояса (ТРП) [3]. Их широкое распространение и близость к крупнейшим редкометалльным месторождениям региона определяют актуальность проведенного исследования. История изучения редкометалльных гранитов ТРП охватывает небольшой промежуток времени, включающий вторую половину XX в. Первое сообщение о гранитах, обогащенных топазом и литиевыми слюдами, было опубликовано Н.И.Тихомировым (1941) в очерке о результатах экспедиций «Главсевморпути» на севере Чукотки. Прямое указание на наличие РГ на Дальнем Востоке принадлежит М.Г.Руб (1971). О находках аналогичных гранитов на Северо-Востоке можно судить по монографиям Б.Л.Флерова (1971, 1976), Л.Н.Индолева (1979), В.И.Коваленко и Ю.Д.Недосекина (1980, 1988), а на юге Дальнего Востока – по работам М.Г.Руб (1956-1982) [2]. В последние десятилетия интрузии редкометалльных литий-фтористых гранитов выявлены во многих перспективных рудных районах Востока России и смежных территорий Китая, Кореи, США, в непосредственной близости от крупнейших вольфрамово-оловорудных месторождений. Как правило, их обнаружение происходит много позже открытия месторождений, на стадиях их оценки и разведки. На ранних этапах регионального геологического изучения РГ ускользают от внимания геологов вследствие малых размеров, слабой эродированности и внешнего сходства с более ранними гранитами, в которых они нередко и размещаются. Исключение составляют случаи непосредственного размещения рудных тел в РГ (месторождения Кестерское, Одинокое, Вознесенское и др.). Заслуга выделения РГ принадлежит сотрудникам академических организаций и университетов России и Китая, проводившим исследования Тигрино, Вознесенского и других массивов в Приморье [5, 6, 10, 11], Арга-Ыннах-Хайского, Омчикандинского, Лево-Эрикитского, Невского и других в Якутии и Приохотье [5, 9, 11, 12], Верхнеурмийского в Приамурье [2, 5, 6, 11], Северного и Иультинского на Чукотке [2, 7] Лэйцзылин, Сучжоу и других в Китае [15-18 и др.] (рис.1). На важнейших редкометалльных месторождениях в ассоциации с РГ найдены онгониты

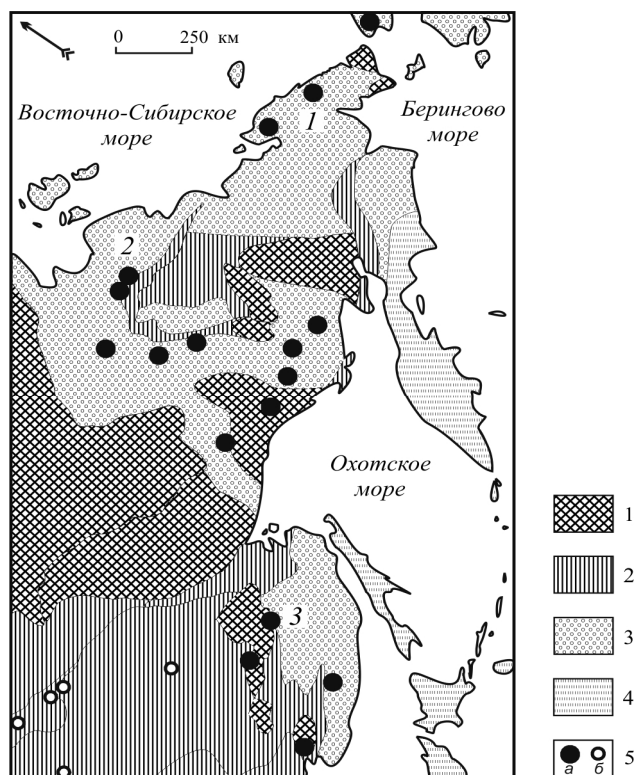


Рис.1. Ареалы редкометалльных гранитов российского сектора Тихоокеанского рудного пояса

1-4 – структурные комплексы: докембрийские (1), палеозойские (2), мезозойские (3), мезокайнозойские (4); 5 – ареалы интрузивных комплексов с редкометалльными гранитами: а – Дальневосточного пояса, б – Центрально-Азиатского пояса. Типовые ареалы РГ: 1 – Куйвиеем-Пыркаайский; 2 – Центрально-Полоусный; 3 – Баджалский

с редкометалльными гранитами Центральной Азии, Европы и других частей света РГ Дальнего Востока изучены слабо. Эрозионный срез большинства интрузий невелик: они включают останцы и ксенолиты кровли, нередко являются «слепыми» и обнаруживаются на глубине в процессе эксплуатации вольфрамово-оловянных месторождений. В пределах региона интрузивные комплексы РГ исследованы в различной степени и обладают многими чертами сходства и различия.

Относительно хорошо изучены РГ *Центрально-Полоусного района*, расположенного в междуречье Яны и Индигирки, в восточной части Полоусненского синклинория Черско-Полоусного складчатого пояса (рис.1). Центрально-Полоусное сводово-глыбовое поднятие входит в состав Полоусного (Северо-Янского) мегаорогена, выраженного в виде одноименного хребта и концентрирующего крупные тела Северного плутонического пояса. Осадочные толщи сложены терригенными породами верхоянского комплекса перми – юры. На севере, в Приморской низменности и центральной части Полоусного орогена, отмечаются поля раннемеловых эффузивных пород, залегающих на мезозоидах. Мезозойские сланцево-песчаные складчатые толщи разделены на блоки системами магмоконтролирующих разрывных нарушений. Продольная субширотная система нарушений контролирует размещение раннемеловых плутонов амаеллитов и гранодиоритов, поперечная субмеридиональная – позднемеловых малых интрузий и даек гранитов, гранит-порфиров, лейкогранитов, кварцевых сиенитов и монцогранитов [5, 8, 12]. Полиэтапность, телескопированность магматизма и сходство пород поздних фаз гранитоидных комплексов существенно осложняют расчленение гранитоидов Якутии. Наиболее популярна следующая схема: 1) кварц-диоритовые малые интрузии нера-бохапчинского комплекса (гранодиорит-гранитовая формация, поздняя юра); 2) батолиты высокоглиноземистых гранитов колымского комплекса (гранитовая формация, поздняя юра – ранний мел); 3) крупные массивы андезиновых амфиболсодержащих биотитовых гранитов и амаеллитов охотского комплекса (гранитовая формация, ранний – поздний мел) и малые массивы монцогранитоидов (монцонит-гранитовая формация, поздний мел); 4) средние интрузии оловоносных субщелочных биотитовых гранитов омсукчанского комплекса (гранитовая формация, поздний мел).

[2, 6, 9, 15, 18]. Выдвинуты предположения о наличии редкометалльных гранитов на глубоких горизонтах ряда крупных месторождений – Депутатского (Якутия), Дубровского (Приморье), Пыркаайского и Иультинского (Чукотка) [2, 5, 6].

Методология и методы исследования. Термин «редкометалльный гранит» применяется в работе для обозначения гранитов особого состава и происхождения, с которыми связаны месторождения редких металлов магматического и постмагматического генезиса [14]. В качестве научно-методической основы в работе использована систематика редкометалльных гранитовых формаций С.М.Бескина – Ю.Б.Марина (1976-2013) [4]. Использована модель глубинных очаговых структур И.Н.Томсона и М.А.Фаворской (1973; 1992), дополненная концепцией рудно-магматических систем (РМС) Дальнего Востока В.Г.Гоневчука [6]. Основной принцип исследования – комплексирование геологической информации на различных уровнях организации вещества: минеральном, горно-породном и формационном. Методы исследования: геологическое картирование опорных рудных узлов, региональные и межрегиональные корреляции гранитоидных образований, формационный анализ. Для решения петрологических задач применялся метод электронной петрографии, основанный на сочетании оптических и электронно-микроскопических методик исследования вещества (SEM, EMPA, CL, TOF-SIMS).

Геологическая ситуация. Условия локализации редкометалльных гранитов. В сравнении



Таким образом, наблюдается гомодромная эволюция магматизма: от диорит(тоналит)-гранодиоритовой и гранодиорит-гранитовой ассоциаций к гранит-лейкогранитовой и щелочно(субщелочно)гранитовой ассоциациям [5]. Редкометалльные граниты завершают эволюцию магматизма, слагая поздние наиболее богатые щелочами и редкими элементами интрузии, внедренные в период позднемеловой активизации осадочных и магматических комплексов. Ареал РГ включает Омчикандинский рудный узел с одноименным гранитным массивом, прорывающим осевую часть антиклинальной складки в юрской сланцево-песчаниковой толще Депутатской складчатой зоны.

Омчикандинский интрузив связан общей контактовой зоной с Максоголохским и вместе с ним образует массив площадью 160 км^2 , вытянутый в субширотном направлении. В строении массива принимают участие горные породы трех комплексов. Наиболее древние магматические породы представлены раннемеловыми известково-щелочными гранитоидами арга-эмнекенского габбро-гранодиорит-гранитного комплекса. Главная фаза сложена крупно- и среднезернистыми порфировидными биотитовыми гранитами, которые в эндоконтактных зонах сменяются более мелкозернистыми фациями. На водоразделах наблюдаются развалы мелкозернистых пегматоидных лейкогранитов, слагающих причудливые тела площадью $0,1-2 \text{ км}$ с многочисленными апофизами. В центре массива, на пересечении субширотных и субмеридиональных разрывных нарушений Чохчуро-Чекурдахской зоны, располагаются небольшие тела – апикали Полярного штока позднемеловых РГ, представленных мелкозернистыми альбит-микроклиновыми лейкогранитами с циннвальдитом и топазом, к которым пространственно приурочено олово-вольфрамовое оруденение. Эндоконтактные зоны литий-фтористых гранитов характеризуются наличием полосчатости и шлиров слюдяного и флюорит-слюдисто-альбитового состава размером до 15 см . Циннвальдитовые граниты отгорожены от вмещающих биотитовых гранитов штокшайдерами. На участках выхода РГ широко распространены цвиттеры, развивающиеся как по лейкогранитам, так и по РГ. Они слагают метасоматические тела и околожилные ореолы вольфрамит-касситерит-кварцевых жил и штокверков.

Севернее Омчикандинского массива расположен Одинокый субвулканический интрузив площадью $0,4 \text{ км}^2$, сложенный позднемеловыми ультраредкометалльными гранит-порфирами, которые могут рассматриваться как онгониты. Тело онгонитов вытянуто в северо-восточном направлении согласно с простираанием Одинокой брахисинклинальной складки. Его положение контролируется пересечением северо-восточных и северо-западных разрывов, оперяющих субширотный Депутатский глубинный разлом. Меридиональный разлом соединяет субвулкан с Омчикандинским плутоном. Онгониты интенсивно замещаются оловорудными цвиттерами – тонкозернистыми сидерофиллит-топаз-кварцевыми грейзенами с касситеритом. Грейзенизация развита по всему штоку, по апофизам и вмещающим породам, но наиболее интенсивна она в зоне трещиноватости северо-западного направления, к которой приурочен приконтактный оловорудный штокверк месторождения Одинокого [9, 12].

В Баджальском районе, входящем в состав Хингано-Охотской оловоносной магматической области Приамурья (рис.1), несмотря на широкое распространение грейзеновых месторождений, редкометалльные граниты долгое время были не известны. Район выражен на поверхности в виде Баджальского орогенного свода, входящего в состав Буреино-Баджальского мегасвода на контакте Буринского срединного массива и Сихотэ-Алинской складчатой системы, и подстилается Баджалло-Ямалинской очаговой структурой (плюмом), – крупнейшим гранитоидным палеоочагом Дальнего Востока [2]. Вулкано-плутонические образования расположены над гранитным криптобатолитом размерами $125 \times 80 \text{ км}$ в плане; мощность земной коры в районе увеличена до 80 км . В центральной части криптобатолита, восточнее Верхнеурмийского массива, выделена группа гравитационных минимумов второго порядка, соответствующих области аляскитового ядра криптобатолита и слепых куполов лейкогранитов.

Уникальной особенностью Баджальского района является выдающееся по масштабам скопление кислых вулканических и плутонических пород, образование которых трудно объяснить даже с точки зрения корового палингенеза. Площадь Баджальской зоны составляет 5350 км^2 , мощность вулканитов $1,5-2 \text{ км}$. Баджальский магматический ареал включает редкие ранне- и позднемеловые интрузии монцонитов, сиенитов, субщелочных габброидов даянского комплекса и диоритов, гранодиоритов лакского комплексов. Резко преобладают позднемеловые интрузии биотитовых гранитов и лейкогранитов баджальского комплекса, дополняемые небольшими массивами монцонитов, диоритов, гранодиоритов, гранитов силинского (левоярапского) комплекса. Общая тенденция эволюции магматизма – возрастание роли риолитов и комагматичных им гранитов, увеличение щелочности и калиевого гранитоидов. Главные магмоконтролирующие разломы вулканической зоны имеют северо-восточную и субмеридиональную ориентировку, унаследованную от складчатого основания. На их пересечении с поперечными северо-западными разломами – Орокотским, Гербинским, Болоджокским, располага-

ются вулcano-плутонические структуры, проявления монцонитоидного и, как оказалось, редкометалльно-гранитового магматизма, а также главные рудные узлы и крупнейшее Правоурмийское месторождение [5, 6, 8, 12].

Редкометалльные граниты, непосредственно предшествующие оловорудной минерализации, не были установлены в Баджальском районе до 1987-1990 годов, когда экспедицией Ленинградского горного института под руководством проф. Ю.Б.Марина было проведено специальное картирование территории Верхнеурмийского рудного узла. В восточном экзоконтакте Верхнеурмийского массива были зафиксированы дайки субщелочных альбитовых гранитов, обогащенные литием и фтором и прорывающие все ранее известные гранитоиды. Был сделан вывод о наличии на глубине купола рудоносных литий-фтористых гранитов, которые вскоре были найдены в этом районе [2].

Ареал правоурмийского комплекса расположен в среднем течении р. Ирунгда-Макит на пересечении северо-западной Орокотской и широтной Правоурмийской дизъюнктивных зон (рис.2). Он находится в эпицентре одного из выступов Баджальского криптобатолита и приурочен к «Урмийской щелочной зоне», выделенной В.Г.Крюковым в 1987 г. В состав правоурмийского комплекса входят слабо эродированный Дождливый купол среднезернистых РГ, расположенный в устье одноименного ручья, небольшое (250 × 800 м) дайкообразное тело мелкозернистых РГ в верховьях руч. Лесного и

маломощные дайки онгонитов. Площадь выходов РГ составляет менее 1 % площади Баджальской зоны. Установлена зональность ареала: Дождливый купол циннвальдитовых гранитов, который является, очевидно, эродированным выступом гребневидной интрузии, протянувшейся в субширотном направлении вдоль Правоурмийского разлома, окаймляется дайковым полем онгонитов. Онгонитовый интрузивно-дайковый пояс ограничен с флангов и на севере поперечными роями даек монцогранит- и граносиенит-порфиров силинского комплекса, размещенными в разрывных зонах северо-северо-западного простирания. Эпицентры внедрения РГ маркированы ареалами биотитовых и гастингситовых пропилитов.

Дождливый массив РГ изучен в коренных обнажениях низовьев руч. Дождливый на западном фланге Правоурмийского рудного поля. Картирование по делювиальным отложениям горных склонов Баджальского хребта позволило установить продолжение массива литий-фтористых гранитов на запад, в эндоконтактовую область Верхнеурмийского массива. Поисковые работы показали, что Дождливый купол погружается на восток и сменяется на дневной поверхности крутопадающей Геофизической дайкой циннвальдит-альбитовых гранитов мощностью 60-150 м, которая прослежена в верховьях руч. Аленушкин на северном фланге Правоурмийского месторождения. Таким образом, РГ слагают слабо эродирован-

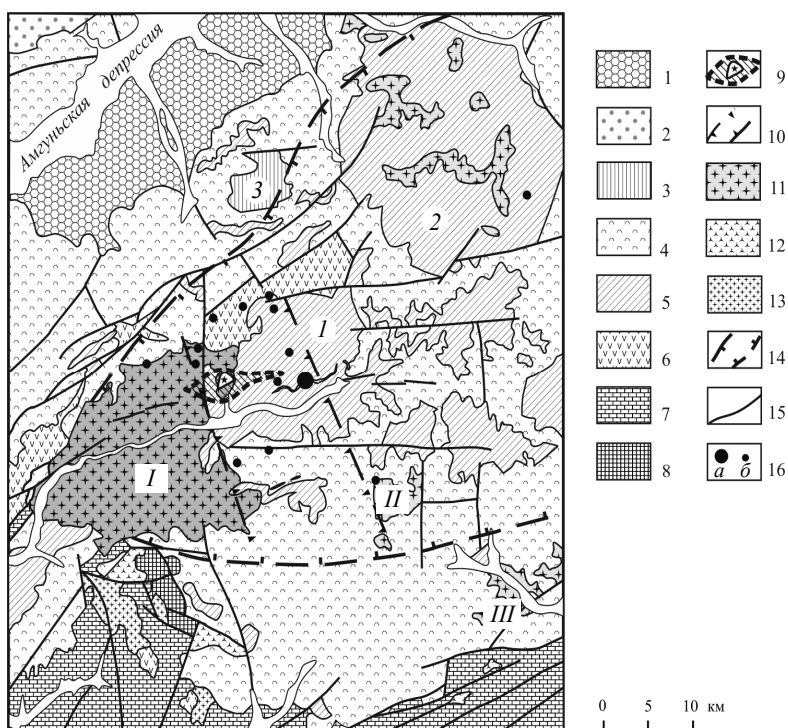


Рис.2. Редкометалльные граниты в структурах Баджальского района (Приамурье)

1 – олигоцен-миоценовые конгломераты, песчаники, аргиллиты Верхнеамурской депрессии; 2-5 – верхнемеловые вулканиды: 2 – игнимбриты трахириолитов, трахириодацитов, 3 – субвулканические трахиандезиты, кварцевые монцонит-порфиры, 4 – игнимбриты и туфы риолитов, риодацитов, 5 – субвулканические риолиты, риодациты, гранит-порфиры; 6 – нижнемеловые андезиты, андезидациты и их туфы; 7 – девонско-пермские терригенные и глинистые породы, известняки складчатого фундамента; 8 – нижнепротерозойские гнейсы, амфиболиты, кварциты Буреинского массива; 9-11 – верхнемеловые интрузивные образования: 9 – ареал редкометалльных гранитов с Дождливым куполом литий-фтористых гранитов (правоурмийский комплекс), 10 – Орокотская зона монцонитоидного магматизма (силинский комплекс), 11 – биотит-роговообманковые граниты, биотитовые граниты и лейкограниты (баджальский комплекс); 12 – нижне-верхнемеловые гранодиориты, кварцевые диориты (лакский комплекс); 13 – позднепалеозойские граниты и гранодиориты; 14 – границы локального минимума силы тяжести второго порядка (участок наибольшей мощности Баджальского криптобатолита); 15 – разрывные нарушения; 16 – крупные месторождения (а) и рудопроявления (б)

Римские цифры – плутоны: I – Верхнеурмийский, II – Сынчугинский, III – Ярапский. Арабские цифры – экструзивы: 1 – Урмийский, 2 – Гербинский, 3 – Куркальтинский

ную гребневидную интрузию, имеющую восточное склонение. Вмещающие риолитовые игнимбриты в экзоконтактовой области интрузии испытали перекристаллизацию, микроклинизацию и цвиттеризацию, а в РГ вдоль контактов с биотитовыми гранитами и риолитами развиваются полосчатость, зоны графических пегматоидов и штокшайдеров.

Важная особенность Правоурмийского редкометалльно-гранитового ареала – широкое развитие оловорудных топаз-сидерофиллитовых цвиттеров и турмалиновых метасоматитов, слагающих преимущественно пологопадающие метасоматические жилы и прожилковые зоны, в том числе рудные тела Правоурмийского месторождения, рудопроявлений Аленушкин, Омот-Макит, Вольфрам-Макит, Дождливое. Слабая цвиттеризация охватывает восточную часть Верхнеурмийского массива и прилегающую область Урмийской кальдеры.

Среди наименее изученных редкометалльных гранитов следует упомянуть литий-фтористые граниты *Куйвиеем-Пыркакайского района* на Чукотке (см. рис.1), которые были детально описаны ранее на страницах данного журнала [1].

Обсуждение результатов. Крупные изверженные провинции – LIP (Large igneous provinces) объединяют магматические ареалы, характеризующиеся общими геодинамическими причинами и геотектоническими условиями развития, близким вещественным составом и возрастом пород. При выделении петрографических провинций особое значение имеют интрузивные фации пород, позволяющие оконтурить пространство магматической активности данного типа вне зависимости от уровня эрозионного среза региона. Одним из объектов региональных корреляций и выделения LIP постепенно становятся редкометалльно-гранитовые появления, в частности, интрузивные комплексы литий-фтористых гранитов и онгонитов, благодаря их вещественной индивидуальности, зональному размещению и кратковременному формированию [14]. В работах С.С.Смирнова, Е.А.Радкевич, М.И.Ициксона, Н.П.Романовского, В.Г.Сахно и других исследователей показано, что, несмотря на тектоническую неоднородность, наличие древних блоков и поперечных структурных зон, ТРП имеет единые черты строения и истории на всем его протяжении. Рудные районы и провинции Дальнего Востока России сближает проявление и сходство позднемезозойского редкометалльного магматизма, развивающегося в результате тектоно-магматической активизации складчатых структур (рис.1).

Сравнительный анализ строения территорий развития РГ, включая описанные выше районы, показывает сходство структурно-геологических условий локализации редкометалльно-гранитовых комплексов. Во всех случаях имеет место скопление позднемеловых малых интрузий топаз-циннвальдитовых гранитов литий-фтористого типа в орогенных сводовых поднятиях над глубинными гранитоидными батолитами, фиксируемыми отрицательными гравитационными аномалиями и в ряде случаев вскрытыми на поверхности в виде массивов лейкогранитов. Ареалы РГ локализованы на пересечении продольных и поперечных глубинных разломов. Во многих случаях орогены, включающие литий-фтористые граниты, соседствуют с жесткими структурами срединных массивов. Сходство геологической позиции редкометалльных гранитов в российском секторе ТРП указывает на общность их происхождения и позволяет наметить во внешней части Тихоокеанского рудного пояса суперпровинцию редкометалльно-гранитового магматизма – Дальневосточный пояс РГ, протянувшийся от оз. Ханка в Приморье до арктического побережья Восточно-Сибирского моря. Пояс включает Ново-сибирско-Чукотскую, Яно-Колымскую и Сихотэ-Алинскую редкометалльно-гранитовые провинции. В районе Ям-Алиня и Шантарских островов Дальневосточный пояс РГ сочленяется с поперечным, более древним, Центрально-Азиатским редкометалльно-гранитовым поясом. На севере он имеет продолжение на Аляске, а на юге прослеживается, по крайней мере, до хр. Наньлин в Южном Китае [2, 3]. Наблюдается сходство тихоокеанских ареалов РГ с зональными LIP Центральной Азии: положение комплексов литий-фтористых гранитов контролируется крупными батолитами лейкогранитов [14]. Отличие заключается в слабой эродированности интрузивных систем: батолиты находятся на глубине и фиксируются, благодаря отрицательным гравитационным аномалиям, а РГ расположены не по периферии ареалов, как в Центральной Азии, а над сводами криптобатолитов. Ассоциация РГ с производными более мафических монцонитоидных магм свидетельствует, вероятно, об их образовании за счет частичного плавления континентальной коры при подъеме основных мантийных магм.

Выводы. Приведенные данные о геологии районов развития редкометалльных гранитов в российском секторе Тихоокеанского рудного пояса заставляют по-новому взглянуть на Восточно-Азиатскую гранитоидную область и уточнить ее металлогению. В результате проведенных исследований установлено сходство структурно-геологических условий локализации РГ: 1) ареальный характер проявления; 2) приуроченность к позднемезозойским орогенным сводовым поднятиям складчатых сооружений над глубинными гранитоидными батолитами; 3) размещение в участках пересечения продольных и поперечных глубинных разломов; 4) тяготение к окрестностям докембрийских срединных массивов.



Сходство структурно-геологических условий проявления изученных рудоносных гранитов служит подтверждением гипотезы о едином этапе позднемелового редкометалльного магматизма в российском секторе ТРП и о существовании в российском секторе Тихоокеанского рудного пояса магматической суперпровинции – Дальневосточного пояса редкометалльных гранитов, включающего Новосибирско-Чукотскую, Яно-Колымскую и Сихотэ-Алинскую редкометалльно-гранитовые провинции.

Благодарность. Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-05-00364а) и Минобрнауки РФ (базовая и проектная части государственного задания в сфере научной деятельности № 5.2115.2014/К на 2014-2016 годы).

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев В.И. Топазовые граниты и онгониты Чаунского рудного района (Чукотка) // Записки Горного института. 2011. Т.194. С.46-52.
2. Алексеев В.И. Литий-фтористые граниты Дальнего Востока / Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». СПб, 2014. 244 с.
3. Алексеев В.И. Дальневосточный пояс литий-фтористых гранитов, онгонитов и оловорудных цвиттеров // Записки Горного института. 2015. Т.212. С.14-20.
4. Бескин С.М. Редкометалльные гранитовые формации / С.М.Бескин, В.Н.Ларин, Ю.Б.Марин. Л.: Недра, 1979. 280 с.
5. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России: В 2 кн. / Под ред. А.И.Ханчука. Владивосток: Дальнаука, 2006. 981 с.
6. Гоневчук В.Г. Оловоносные магматические системы Дальнего Востока: магматизм и рудогенез. Владивосток: Дальнаука, 2002. 297 с.
7. Дудкин Д.В. Литий-фтористые граниты Чукотки и их геохимические особенности / Д.В.Дудкин, С.В.Ефремов, В.Д.Козлов // Геохимия. 1994. № 3. С.393-402.
8. Митрофанов Н.П. Геодинамические условия формирования месторождений олова в Северо-Западном секторе Тихоокеанского рудного пояса. М.: ВИМС, 2013. 225 с. (Минеральное сырье. № 29).
9. Недосекин Ю.Д. Редкометалльные граниты Северо-Востока СССР. М.: Наука, 1988. 142 с.
10. Руб А.К. Редкометалльные граниты Приморья / А.К.Руб, М.Г.Руб. М.: ВИМС, 2006. 86 с.
11. Тихоокеанский рудный пояс: материалы новых исследований (к 100-летию Е.А.Радкевич) / Гл. ред. А.И.Ханчук. Владивосток: Дальнаука, 2008. 460 с.
12. Флеров Б.Л. Оловорудные месторождения Яно-Колымской складчатой области. Новосибирск: Наука, 1976. 287 с.
13. Эпохи формирования, геодинамическое положение и источники редкометалльного магматизма Центральной Азии / В.И.Коваленко, В.В.Ярмолюк, Н.В.Владыкин и др. // Петрология. 2002. Т.10. № 3. С.227-253.
14. Ярмолюк В.В. Позднепалеозойский и раннемезозойский редкометалльный магматизм Центральной Азии: этапы, области и обстановки формирования / В.В.Ярмолюк, М.И.Кузьмин // Геология рудных месторождений. 2012. Т.54. № 5. С.375-399.
15. Fractionation, Evolution, Petrogenesis and Mineralization of Laiziling Granite Pluton, Southern Hunan Province / J.Ch.Zhu, R.C.Wang, J.J.Liu et al. // Acta Metallurgica Sinica. 2011. Vol.17. № 3. P.381-392.
16. Schwartz M.O. Geochemical criteria for distinguishing magmatic and metasomatic albite-enrichment in granitoids – examples from the Ta-Li granite Yichun (China) and the Sn-W deposit Tikus (Indonesia) // Mineralium Deposita. 1992. Vol.27. P.101-108.
17. Vertical variations in the mineralogy of the Yichun topaz-lepidolite granite, Jiangxi Province, southern China / X.L.Huang R.C.Wang, X.M.Chen et al. // Canadian Mineralogist. 2002. Vol.40. P.1047-1068.
18. Wang L.K. The three end members of Li-F granites and their origin of liquid segregation / L.K.Wang, H.F.Wang, Z.L.Huang // Chinese Journal of Geochemistry. 1998. Vol.17. № 1. P.1-11.

*Автор В.И.Алексеев, д-р геол.-минерал. наук, доцент, via@spti.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).
Статья принята к публикации 16.04.2016.*



УДК 54.03: 549.09: 622.7

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СУХОГО ОБОГАЩЕНИЯ ЗОЛЫ УНОСА УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ ПРИКЛАДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

В.А.АРСЕНТЬЕВ¹, Е.Л.КОТОВА²

¹ Научно-производственная корпорация «Механобр-техника» (ЗАО), Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский горный университет, Россия

Экологическая и стратегическая необходимость переработки отходов и терриконов угольных производств России и стран зарубежья приводит к переоценке потенциала использования золы уноса в качестве техногенного минерального сырья. Комплексное изучение вещественного состава золы уноса угольных электростанций позволяет рационально определять пути дальнейшей утилизации сырья на основе грамотного обоснования схемы его технологического передела. Ввиду многочисленных экологических проблем, связанных с методами обогащения и переработки сырья с применением воды, предложена технология сухой очистки золы уноса тепловых угольных электростанций.

Исследования проводили на нескольких образцах золы различных электростанций. На основе предложенных критериев проведена дискриминация составляющих золы уноса, оценены количественный и качественный составы частиц. Исследование вещественного состава образцов золы показало, что содержание в них несгоревшего углерода составляет от 5 до 20 %. Основным технологическим приемом очистки в выполненных исследованиях является комбинация магнитной и электрической сепарации золы, приведенной в состояние вибрационного псевдооживления. Это позволяет существенно повысить производительность и селективность процесса очистки. В результате очистки достигается стабильное получение минеральной фракции, содержащей 0,5-2,5 % углерода, что дает возможность использовать очищенную минеральную фракцию в качестве строительного вяжущего материала.

Ключевые слова: прикладная минералогия золы уноса, качественный и количественный составы золы, рециклинг, вибрационное псевдооживление.

Как цитировать эту статью: Арсентьев В.А. Новая технология сухого обогащения золы уноса угольных электростанций на основе методов прикладной минералогии / В.А.Арсентьев, Е.Л.Котова // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.521-525. DOI 10.18454/PMI.2016.4.521

Введение. В мировой практике процесс генерации энергии на тепловых электростанциях происходит в ходе факельного сжигания тонкоизмельченного каменного угля. Однако при переходе от кускового на пылевое факельное сжигание снижается доля образуемого топочного шлака и увеличивается доля золы уноса из топки. Постоянно растущие площади золоотвалов влекут за собой обратимые экологические проблемы, которые влекут за собой существенные изменения природного баланса экосистем.

Основная минеральная фаза золы тепловых электростанций (ТЭС) является перспективным вяжущим веществом для строительной промышленности, однако примеси недожженного угля, которые составляют, в основном, от 3 до 20 % препятствуют ее эффективной утилизации [6, 7, 16]. Для стабильного использования золы в качестве универсального вяжущего средства содержание «недожога» в ней, согласно российским стандартам, не должно превышать 3 % [8].

Использование водных технологий переработки золы уноса ТЭС для выделения недожженного угля приводит к очевидному эффекту гидратации основной неорганической (минеральной) части золы и, следовательно, к потере вяжущих свойств, которые могут быть восстановлены только путем дорогостоящего обжига [10]. Поэтому в рамках данной работы была предпринята попытка создания новой технологической схемы обогащения золы уноса угольных электростанций с применением сухих методов обогащения. Такими методами являются электрическая и магнитная сепарация, использующие существенные отличия в электропроводимости и магнитной восприимчивости угля и ассоциированных с ним магнетит-гематитовых сфер от неорганических минеральных компонентов золы. Особенность предлагаемой технологии состоит в интенсификации процесса электрического и магнитного обогащения, которая обеспечивается за счет использования эффекта вибрационного псевдооживления [1-4].

В состоянии покоя частицы сыпучего материала находятся в постоянном контакте друг с другом, при этом их взаимное положение не меняется [12-14]. Вибрационные воздействия умеренной интенсивности могут создать силы в слое материала, преодолевающие трение покоя между частицами, что приведет к возникновению постоянных взаимных смещений этих частиц. При дальнейшем же увеличении интенсивности вибрации может быть преодолена и сила тяжести, частицы сыпучего материала будут «кроиться» над вибрирующей поверхностью. Иными словами, при вибрационных воздействиях различной интенсивности сыпучие материалы могут переходить в квазиагрегатные состояния «гранулярной жидкости» и «гранулярного газа» [15].

Использование эффекта вибрационного псевдооживления позволяет перейти от сепарации в тонком слое к сепарации в объеме материала, что обеспечивает повышение селективности процесса и производительности более чем в 2 раза [14].

Конечными продуктами технологии рециклинга золы являются сырье для строительной промышленности и энергетическая фракция, направляемая на повторное сжигание [11].

Особенности качественного и количественного составов золы уноса. Вещественный и зерновой составы зол и шлаков, поступающих на золоотвалы, зависят от минерального состава и качества угольного топлива, конструкции топок котлоагрегатов, эксплуатационных условий работы котлоагрегата (паровая нагрузка, равномерность и температура горения топлива в камере сжигания), системы

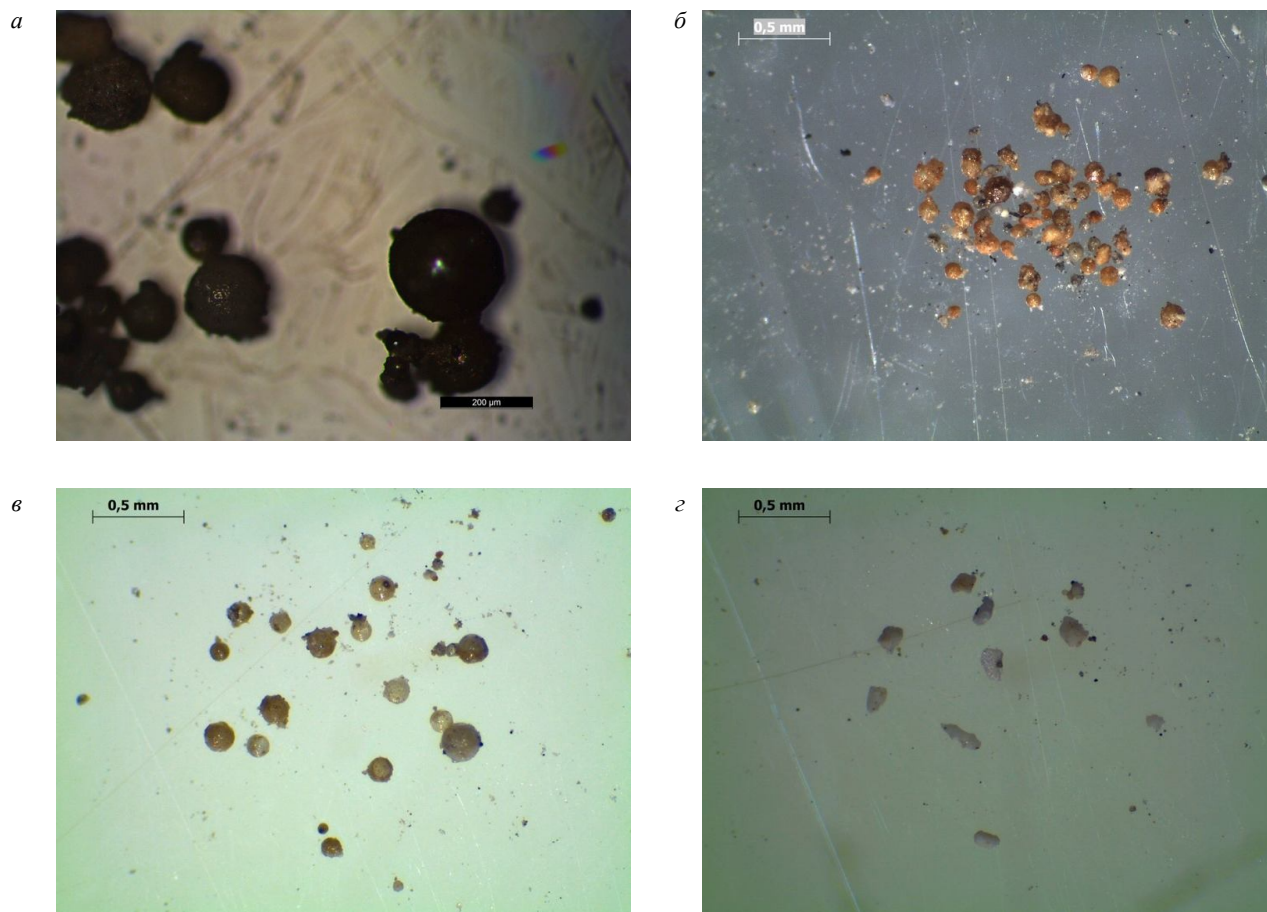


Рис.1. Примеры разделения по качественным критериям частиц золы уноса: *а* – сросток магнетит-гематитовой сферы с угольной частичкой «недожога»; *б* – медово-рыжие сферы; *в* – прозрачные и светло-серые кремнистые сферы; *з* – агломерированные частички кварцевого стекла неправильной формы со стекляннным блеском

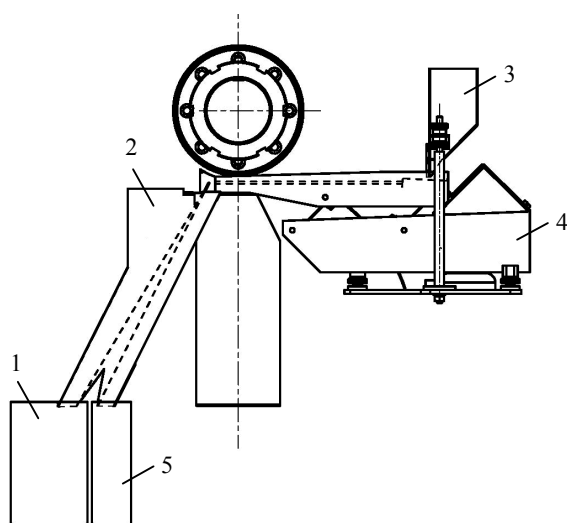


Рис.2. Схема установки для электромагнитной сепарации в виброожиженном состоянии
1, 5 – приемники продуктов; 2 – течка; 3 – бункер;
4 – питатель электровибрационный

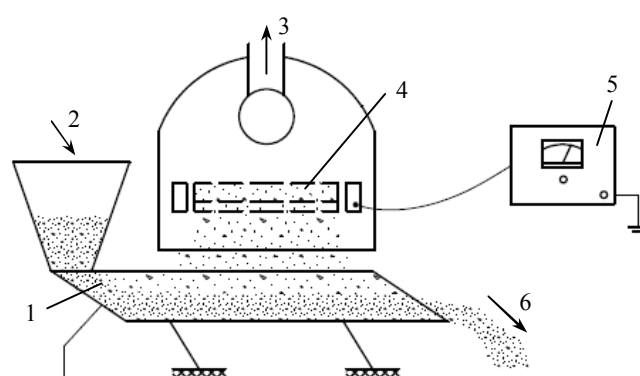


Рис.3. Схема установки для электрической сепарации в виброожиженном состоянии

1 – вибропитатель; 2 – питание; 3 – проводящий продукт;
4 – сетчатый высоковольтный электрод; 5 – высоковольтный источник; 6 – непроводящий продукт

приготовления и подачи угольной пыли для сжигания (тип, эксплуатационное состояние и количество работающих мельниц); устройств, подающих шлак в систему гидрозолоудаления [8, 9].

При сжигании углей в котлах энергоустановок электростанций образуется легкая фракция золы-уноса, состоящая из частиц разной плотности, строения и состава [6]. Объектами изучения стали четыре образца золы уноса тепловых электростанций разных районов РФ.

Образцы представляют собой золу, образующуюся на тепловой электростанции в результате сжигания углей в пылевидном состоянии. Необходимо уточнить, что это определение не распространяется на золу, образующуюся от сжигания горючих сланцев, поставку и применение которой осуществляют по соответствующей нормативно-технической документации.

Для изучения вещественного состава золы получены продукты обогащения двух классов крупности, относящихся к двум этапам обогащения: 0-0,63 и 0,04-0,63 мм. Первый класс (0-0,63 мм) является продуктом обыкновенной ситовой сепарации по крупности, в ходе которой были удалены все частицы крупностью больше 0,63 мм. Второй класс (0,04-0,63 мм) является продуктом еще одного этапа ситовой сепарации по крупности, в ходе которой были удалены все частицы крупностью меньше 0,04 мм, а также двух этапов сухой магнитной сепарации и одного этапа электромагнитной сепарации.

В ходе микроскопических исследований идентифицированы частицы золы по морфологическим и физико-оптическим характеристикам, в результате выявлены следующие типы зольных частиц (рис.1): несгоревшие частицы угля (УЧ), белые микросферы (БС), рыжие сферы (РС), магнетит-гематитовые сферы (МГС), агломерированные частички кварцевого стекла (КС), агломераты сложного состава (СА).

Количественные характеристики состава зол приведены в таблице.

В качестве примера на рис.1 приведены микрофотографии частиц образца золы 1, крупность которых варьирует от 0,005 до 0,1 мм. По качественному составу в общей массе преобладают кварцевые глобулы и агрегаты (около 55 %). В меньших количествах, но примерно в равных пропорциях представлены смешанные кварц-слюдавые («рыжие») и силикат-углистые глобулы (15-20 %), кроме того, встречаются агломераты силикат-углистого состава (примерно 20 %), средний размер варьирует от 0,01 до 0,1 мм.

Разработка технологических решений для сухого обогащения золы уноса ТЭС в псевдоожиженном состоянии. При изучении проб зол уноса были выявлены три существенные минералогические и технологические особенности:

- угольные частицы чаще всего образуют сrostки с магнетит-гематитовыми сферами;
- угольные частицы характеризуются большим размером по сравнению с остальными частицами основной массы;
- основная силикатная масса представлена остеклованными и неостеклованными алюмосиликатами.

С учетом этих особенностей решение проблемы извлечения угольных частиц из сухой золы уноса видится в комбинации сухой классификации по крупности и дальнейшего разделения по магнитным и электрическим свойствам в псевдоожиженном состоянии (рис.2-5).

Исходя из вышесказанного разработана комбинированная технология обогащения сухой золы уноса ТЭС, которая содержит следующие основные элементы: грохочение с удалением шлака

Содержание частиц в различных золах, % по массе

Тип частицы	Образец золы			
	1-й	2-й	3-й	4-й
УЧ	15-20	5-8	10	10-15
БС	40-45	80	60	10
РС	15	8	5-7	10-15
МГС	5-8	2-5	4-6	8-12
КС	10	5	8-10	15
СА	15	2	10	40
Крупные стекловидные продукты	0	0	5	10



Рис.4. Принципиальная технологическая схема сухого обогащения золы уноса ТЭС в псевдоожиженном состоянии

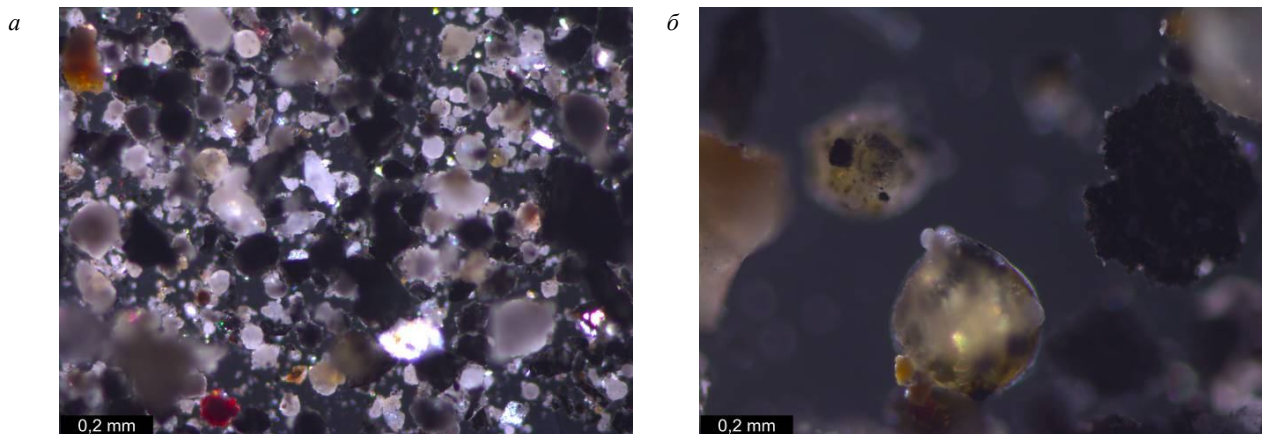


Рис.5. Продукты обогащения образца золы 1: *а* – силикатная фракция; *б* – силикатно-угольные агрегаты и силикатно-углистые глобулы

и крупных посторонних включений; сухую классификацию подрешетного продукта в псевдооживленном состоянии для выделения пылевидной фракции, не содержащей «недожога»; магнитную сепарацию фракции +40 мкм в псевдооживленном состоянии, где извлекаются сrostки угольных частиц с магнетит-гематитовыми сферами и прочие магнитные включения, и электрическую сепарацию немагнитной фракции в псевдооживленном состоянии, где оставшиеся угольные частицы извлекаются в проводниковый продукт. Непроводниковый продукт объединяется с пылевидной фракцией –40 мкм и является товарным продуктом с содержанием углистых частиц не более 3 %.

В ходе технологических испытаний по представленной на рис.4 схеме для всех проб золы были получены минеральные фракции с содержанием углерода 0,5-2,5 %. При этом в углеродный продукт переходит 3-8 % минеральной составляющей исходной золы. Крупность частиц варьирует от 0,005 до 0,1 мм. По качественному составу в общей массе преобладают кварцевые глобулы и агрегаты (около 55 %). В меньших количествах, но примерно в равных пропорциях представлены смешанные кварц-слюдавые («рыжие») и силикат-углистые глобулы (15-20 %). Кроме того, встречаются агломераты силикат-углистого состава (примерно 20 %), средний размер варьирует от 0,01 до 0,1 мм.

Заключение. Изучение вещественного состава и физических свойств сухой золы показало, что угольные частицы чаще всего образуют сrostки с магнетит-гематитовыми сферами и характеризуются большим размером по сравнению с остальными частицами основной минеральной массы. Кроме того, зола уноса обладает чрезвычайно малой насыпной плотностью и уникальным внутренним условным коэффициентом трения, близким к единице. Исходя из этого разработана комбинированная технология обогащения золы уноса ТЭС, включающая магнитную и электрическую сепарации в виброоживленном состоянии и позволяющая стабильно получать товарный продукт с содержанием углистых частиц менее 3 %, что дает возможность использовать его как универсальное вяжущее вещество для строительной промышленности.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.579.21.0023), REMEF 157914X0023.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев Е.Е. Электромагнитный сепаратор для экологически безопасного сухого обогащения слабомагнитных руд черных металлов / Е.Е.Андреев, С.В.Дмитриев, А.О.Мезенин // Обогащение руд. 2010. № 3. С.31-34.
2. Арсентьев В.А. Направления создания маловодных технологий и аппаратов для обогащения тонкоизмельченного минерального сырья / В.А.Арсентьев, Л.А.Вайсберг, И.Д.Устинов // Обогащение руд. 2014. № 5. С.3-9.
3. Блехман И.И. Теория вибрационных процессов и устройств. М.: Руда и Металлы. 2013. 410 с.
4. Вайсберг Л.А. Механика сыпучих сред при вибрационных воздействиях: методы описания и математического моделирования / Л.А.Вайсберг, И.В.Демидов, К.С.Иванов // Обогащение руд. 2015. № 4. С.21-31.
5. Власова В.В. Минеральный и химический состав золошлаковых отходов теплоэлектростанций и закономерности его формирования / В.В.Власова, Н.И.Никольская, К.В.Федотов // Обогащение руд: Сборник научных трудов. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2003. С.3-10.



6. Власова В.В. Природоохранные ресурсосберегающие технологии переработки золоотвалов ТЭС / В.В.Власова, Н.И.Никольская, Е.А.Самаркина // Обогащение руд: Сборник научных трудов. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2000. С.100-103.
7. Гужелев Э.П. Рациональное применение золы ТЭС: результаты научно-практических исследований / Э.П.Гужелев, Ю.Т.Усманский. Омск: Омский государственный ун-т. 1998. 238 с.
8. Назмеев Ю.Г. Системы топливоподдачи и пылеприготовления ТЭС / Ю.Г.Назмеев, Г.Р.Мингалева. М.: ИД МЭИ. 2005. 480 с.
9. Нормы технологического проектирования тепловых электрических станций / Министерство энергетики и электрификации СССР. М., 1981. 46 с.
10. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. М.: Металлургия, 1975. Т.2. 390 с.
11. Шпирт М.Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. М.: Недра, 1988. 255 с.
12. Dyr T. Model particle velocity on a vibrating surface / T.Dyr, P.Wodzinski // Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2002. N 35. P.147-157.
13. Granular Leidenfrost Effect: Experiment and Theory of Floating Particle Clusters / P.K.Eshuis, Van der Weele, Van der Meer, D.Lohse // Phys. Rev. Lett. 2005. 95: 258001.
14. Influence of vibration mode on the screening process / L.Chusheng, D. Hailin, Z.Yuemin, Z.Lala // International J. of Mining Science and Technology. 2013. Vol.23. Iss.1. P.95-98.
15. Jaeger H.M. Granular solids, liquids, and gases / H.M.Jaeger, S.R.Nagel // Rev. Mod. Phys. 1996. 68. P.1259-1273.
16. Vibration-induced phenomena in bulk granular materials / V.A.Arsentyev, Y.I.Azbel, I.I.Blekhman, V.A.Golovanevskiy, V.B.Vasilkov, K.S.Yakimova // International Journal of Mineral Processing. 2011. N 100. P.79-85.

Авторы: **В.А.Арсентьев**, *д-р техн. наук, директор по развитию и исследованиям, ava@nprk-mt.spb.ru (Научно-производственная корпорация «Механобр-техника» (ЗАО), Санкт-Петербург, Россия),* **Е.Л.Котова**, *канд. геол.-минерал. наук, заместитель директора Горного музея по научной работе, kotova.science@gmail.com (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).*

Статья принята к публикации 20.06.2016.

УДК 549.08:622.7

ФАЗОВЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В ТЕХНОЛОГИЯХ СИНТЕЗА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ ИЗ УГОЛЬНОЙ ЗОЛЫ УНОСА

О.Б.КОТОВА¹, И.Л.ШАБАЛИН², Е.Л.КОТОВА³¹ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия.² Университет Сэлфорда, г. Сэлфорд, Великобритания.³ Санкт-Петербургский горный университет, Россия

Угольная зола уноса генерируется во время сжигания угля на теплоэлектростанциях. Без утилизации этого промышленного отхода экологические проблемы резко возрастают. Опробованы технологии гидротермального синтеза цеолитов из золы, образующейся при сжигании углей на теплоэлектростанциях Печорского угольного бассейна, и выявлены зависимости условий эксперимента от физико-химических свойств конечного продукта. Показано, что синтез цеолитов из золы является первым этапом формирования керамических материалов (керамических мембран), определяя фундаментальность (значимость) этого направления исследования. Впервые для летучей золы углей Печорского угольного бассейна были изучены сорбционно-структурные характеристики и катионообменные свойства в отношении NH_4^+ , Ba^{2+} и Sr^{2+} .

Ключевые слова: цеолиты, зола уноса, сорбенты, гидротермальный синтез, аммоний, стронций, барий.

Как цитировать эту статью: Котова О.Б. Фазовые трансформации в технологиях синтеза и сорбционные свойства цеолитов из угольной золы уноса / О.Б.Котова, И.Л.Шабалин, Е.Л.Котова // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.526-531. DOI 10.18454/PMI.2016.4.526

Введение. Зола и шлак являются продуктами сжигания угля на теплоэлектростанциях и теплоэлектроцентралях и относятся к числу многотоннажных промышленных отходов энергетической промышленности. Зола используется преимущественно в строительной промышленности в качестве добавки к цементу, бетону и керамике. Таким способом удается утилизировать 20-50 %, остальное остается в золоотвалах [4, 5, 9, 14]. Поэтому проблема утилизации данных техногенных отходов, занимающих большие территории и наносящих вред окружающей среде, является весьма актуальной.

Одним из перспективных направлений использования золы является ее преобразование в ценный материал – цеолиты. Полученные таким способом цеолиты являются дешевыми, но в то же время эффективными сорбентами и ионообменниками и могут применяться, например, для регенерации почвы, обработки кислых шахтных вод, очистки воды, особенно для удаления аммония, тяжелых металлов, радионуклидов и органических веществ. Кроме того, их можно использовать на самих углесжигающих теплоэлектростанциях для сорбции из дымовых газов диоксида серы (SO_2) с последующим получением из него серной кислоты, элементарной серы и других продуктов [1]. Опубликовано много работ о свойствах золы и возможностях ее использования [6-8, 10-13, 15], но широкомасштабная утилизация отсутствует.

В данной работе приведены результаты исследований по синтезу цеолитов из золы уноса теплоэлектроцентрали Печорского угольного бассейна в зависимости от условий гидротермальной реакции (температуры, времени реакции, концентрации щелочи), представлены сорбционно-структурные параметры синтезированных цеолитов и их катионообменные свойства в отношении аммония, бария и стронция.

Объекты и методы исследования. Для экспериментов использовалась зола уноса, образующаяся при сжигании на теплоэлектроцентрали каменного угля Печорского угольного бассейна. За основу методики синтеза цеолитов были взяты результаты, представленные в работе [16]. Предварительно с помощью магнитного сепаратора удаляли железосодержащие фазы, которые не участвуют в синтезе цеолитов. Сухую золу смешивали с раствором гидроксида натрия (NaOH) в определенной пропорции, тщательно перемешивали и помещали суспензию в автоклав; полученные продукты гидротермальной реакции промывали дистиллированной водой и высушивали (рис. 1).

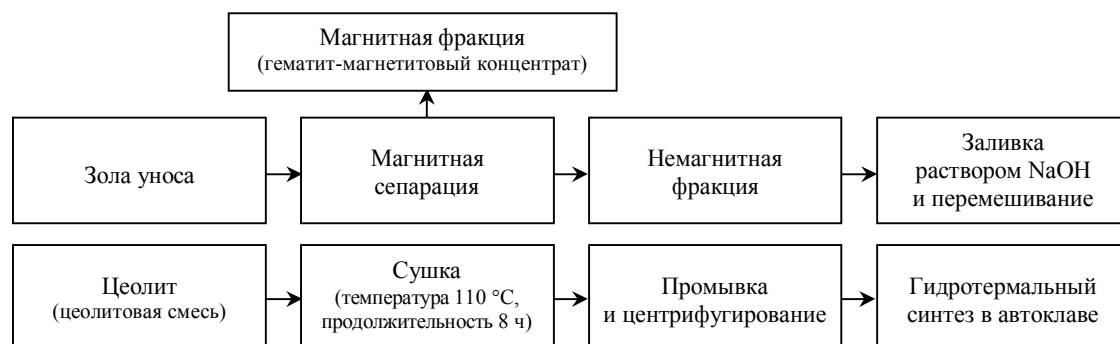


Рис.1. Схема получения цеолитов из золы уноса

Исследование фазового состава проводили на порошковом дифрактометре («Shimadzu XRD 6000») в диапазоне от 2 до 65° углов 2θ. Химический состав определяли следующим образом: Na₂O, K₂O, FeO, п.п.п., H₂O⁻, CO₂ получены методом полного силикатного анализа, остальные компоненты – с помощью рентгено-флюоресцентного анализа (энергодисперсионный спектрометр MESA500W, Horiba). Для исследования морфологии и химического состава использовали сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 LMH с энергодисперсионной приставкой «Oxford Instruments X-Max».

Удельную площадь поверхности, общий объем пор и объем микропор измеряли с помощью анализатора площади поверхности и размера пор NOVA 1200e фирмы «Quantachrome». Катионообменная емкость (КОЕ) по бария была определена методом Бобко – Аскинази – Алешина. Для изучения кинетики сорбции аммония и стронция проводились эксперименты по катионному обмену указанных катионов из водных растворов NH₄Cl и SrCO₃ в течение 1-1440 мин. Начальная концентрация NH₄⁺ и Sr²⁺ составляла соответственно 100 и 25 мг/л; отношение Т:Ж = 1:500. Концентрацию аммония в растворе определяли с помощью фотометрического метода с реактивом Несслера, используя фотоэлектрический концентрационный колориметр КФК-2 при длине волны 440 нм; концентрацию стронция – с применением АЭС-ИСП на спектрометре «Vista MPX Rad».

Результаты и обсуждение. *Исходная зола.* В исходном образце золы (рис.2) рентгенофазовыми исследованиями были выявлены кварц, муллит, магнетит и гематит. Широкий «горб» (область повышенного фона) на дифрактограмме в области 15-35° углов 2θ указывает на присутствие аморфной фазы (вероятно, силикатного или алюмосиликатного стекла). Главными компонентами химического состава в исходном образце золы являются оксиды кремния (57,78 %) и алюминия (18,25 %), содержание оксидов железа около 9,0 %, оксидов остальных элементов 7,42 %, потери при прокаливании – 7,90 % (см. таблицу). Под электронным микроскопом зола представлена глобулами, которые по химическому составу разделяются на алюмосиликатные и железосодержащие [2].

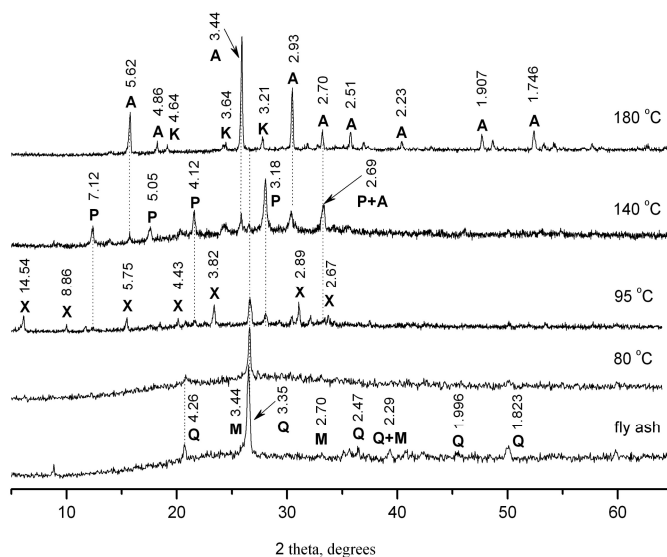


Рис.2. Дифрактограммы продуктов гидротермальной реакции продолжительностью 12 ч, полученных при температурах реакции 80, 95, 140 и 180 °С. Межплоскостные расстояния приведены в ангстремах

Q – кварц, М – муллит, X – цеолит фожазитового типа, Р – цеолит жисмондинового типа, А – анальцит, К – канкринит

Химический состав золы уноса и продуктов гидротермальной реакции, % по массе

Компонент	Зола уноса	Продукты гидротермальной реакции, полученные при разной температуре реакции (°С)			
		80	95	140	180
SiO ₂	57,78	43,57	40,80	43,11	45,81
TiO ₂	1,04	0,98	0,90	1,11	1,11
Al ₂ O ₃	18,25	15,98	17,22	17,12	17,28
Fe ₂ O ₃	5,95	4,13	3,57	4,13	4,53
FeO	2,70	0,45	0,11	0,19	0,09
MnO	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03
MgO	2,52	2,92	2,57	2,49	3,44
CaO	1,63	2,18	1,76	1,79	1,10
Na ₂ O	0,91	9,58	9,21	9,48	12,14
K ₂ O	1,29	0,75	0,52	0,91	0,23
P ₂ O ₅	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
П.п.п.	7,90	19,43	23,30	19,62	14,24
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
H ₂ O ⁻	0,41	7,50	10,21	8,42	2,16
CO ₂	<0,1	3,33	1,79	1,52	1,14

Гидротермальный синтез. Были проведены две серии экспериментов. В первой серии исследовано влияние температуры гидротермальной реакции на синтез цеолитов (температура реакции 80, 95, 140 и 180 °С, продолжительность реакции 12 ч, отношение NaOH:зола = 1:1, концентрация NaOH 3,0 моль/дм³). Во второй серии экспериментов изучено влияние продолжительности реакции и концентрации щелочи на процесс синтеза (температура реакции 140 °С, продолжительность реакции 2, 4, 6 и 8 ч, отношение NaOH:зола = 1:1, концентрация NaOH 1,5, 3,0 и 4,5 моль/дм³). В результате синтеза получали порошки, представляющие собой смесь цеолита и непрореагировавшего остатка в различных количественных соотношениях, выход составил 70-80 % к массе исходной золы.

Влияние температуры реакции на синтез цеолитов. В результате реакции при температуре 80 °С были диагностированы интенсивные рефлексы кварца, никаких новообразованных фаз не обнаружено (рис.2). Электронно-микроскопическими исследованиями выявлены многочисленные глобулы, разрушенные при воздействии щелочного раствора (рис.3, а, б). При повышении температуры реакции до 95 °С интенсивность рефлексов кварца снижается, т.е. происходит его растворение в щелочи. Наряду с кварцевыми выявлены интенсивные рефлексы, соответствующие цеолиту фожазитового типа (цеолиту X), и слабые, характерные для цеолита жисмондинового типа (цеолиту Р). По отношению Si/Al полученные цеолиты являются низкокремнистыми: кремнеалюминиевый модуль цеолита X варьирует от 1,51 до 1,57, цеолита Р – от 1,65 до 1,69. На изображениях сканирующего электронного микроскопа (рис.3, с, d) наблюдаются многочисленные кристаллы цеолита X октаэдрической формы размером 1-3 мкм. Кристаллы цеолита Р имеют округлую форму, их размер около 5 мкм.

На дифрактограммах продуктов реакции, полученных при температуре 140 °С, диагностированы цеолит Р и анальцим, также присутствуют слабые рефлексы кварца. Цеолит Р является более высококремнистым по сравнению с фазой, полученной при температуре 95 °С: отношение Si/Al незначительно изменяется (от 1,93 до 1,94). Кремнеалюминиевый модуль анальцима варьирует от 2,12 до 2,21. Как видно на рис.3, е, f, цеолит Р образует скелетные кристаллы размером 10-15 мкм. Наблюдаются кристаллы анальцима размером 15-20 мкм.

В результате реакции при температуре 180 °С образуются анальцим и канкринит, рефлексы кварца на дифрактограмме не диагностированы. Отношение Si/Al анальцима изменяется от 2,00 до 2,15. Кристаллы канкринита столбчатой формы длиной до 2 мкм и порядка 200-300 нм в поперечнике часто наблюдаются на поверхности анальцима размером от 15 до 25 мкм (рис.3, g, h), что говорит о более поздней кристаллизации канкринита.

Представленные в таблице продукты гидротермальной реакции характеризуются высоким содержанием Na₂O (9,21-12,14 %) и потерями при прокаливании (14,24-23,30 %) по сравнению с исход-

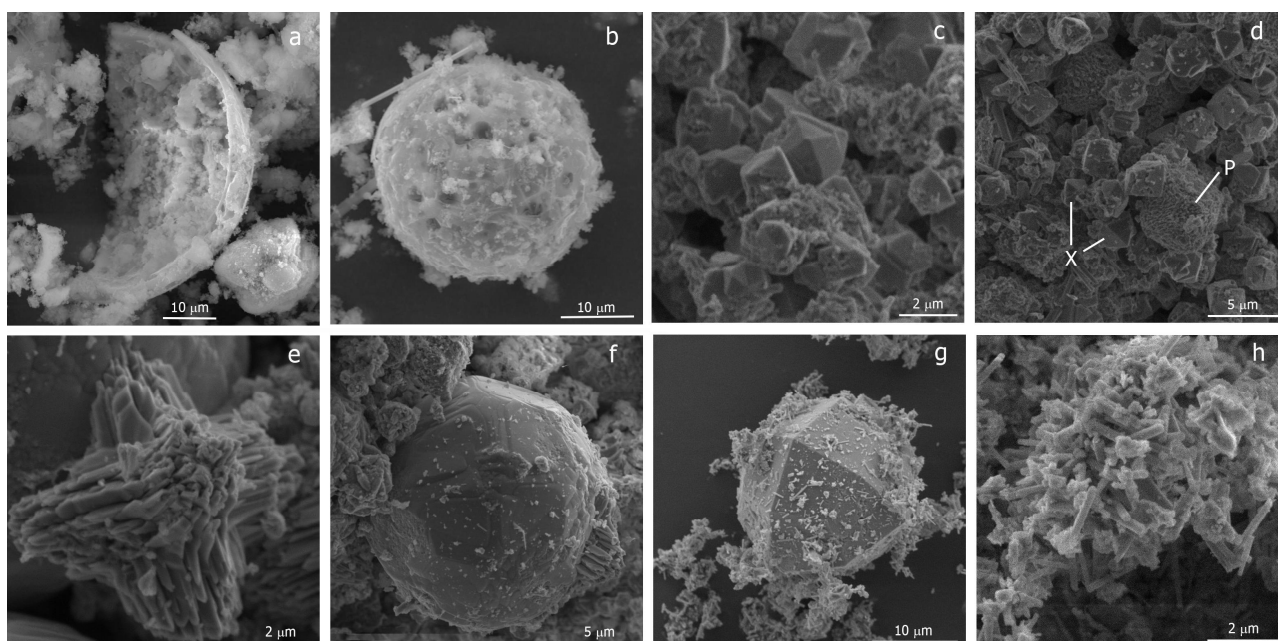


Рис.3. Продукты гидротермальной реакции, полученные при температурах 80 °С (а, б), 95 °С (с, d), 140 °С (е, f) и 180 °С (g, h): а, б – глобулы, подвергшиеся воздействию щелочного раствора; с – скопление кристаллов цеолита X; d – кристаллы цеолитов X и Р; е – единственный кристалл цеолита Р; f – кристаллы анальцима и цеолита Р; g – единственный кристалл анальцима; h – скопление кристаллов канкринита

ной золой (соответственно 0,91 и 7,90 %), что связано с образованием цеолитов, содержащих в полосках и каналах H_2O и катионы Na^+ . Уменьшение кремнезема в продуктах реакции (40,80-45,81 %) по сравнению с золой (57,75 %) говорит о том, что не весь кремний участвует в процессе кристаллизации цеолитов, некоторая его часть остается в растворе. В отличие от кремния, практически весь алюминий используется в процессе цеолитообразования, поскольку его содержание в продуктах реакции только на 1-2 % ниже, чем в золе. Снижение содержания FeO и Fe_2O_3 является результатом магнитной сепарации, с помощью которой частично удалось отделить железосодержащие фазы (магнетит и гематит).

Полученные результаты показывают, что температура реакции влияет на тип синтезируемых цеолитов, которые различаются по эффективному диаметру входных окон и делятся на узко-, средне- и широкопористые. Установлено, что увеличение температуры реакции приводит к образованию цеолитов с более узкими порами: при температуре 95 °С образуются цеолиты X, которые относятся к широкопористым, при 140 °С – цеолиты P, относящиеся к среднепористым, и при 180 °С – анальцим, который относится к узкопористым цеолитам [3].

Влияние продолжительности реакции и концентрации щелочи на тип цеолита. В результате серии экспериментов было построено схематичная диаграмма кристаллизации цеолитов и других фаз (гидросодалита) при температуре 140 °С, продолжительности реакции от 2 до 8 ч, концентрации 1,5М, 2,9М и 4,5М NaOH (рис.4).

Как видно из рис.4, широкопористые цеолиты X образуются в результате четырехчасовой реакции при высокой концентрации щелочного раствора (4,5 моль/дм³). Увеличение продолжительности реакции приводит к исчезновению метастабильных фаз цеолита X и появлению более термодинамически устойчивых – сначала цеолита P, а затем анальцима. Цеолит P кристаллизуется в широком диапазоне условий реакции. В то же время поля кристаллизации анальцима и цеолита P существенно перекрываются, т.е. при одних и тех же условиях гидротермальной реакции образуется смесь цеолитов в различных количественных отношениях. Повышение концентрации щелочи приводит к увеличению содержания анальцима по сравнению с цеолитом P, а также способствует образованию нецеолитовой фазы – гидросодалита.

Сорбционно-структурные и ионообменные характеристики. При сопоставлении рис.5, а со схематичной диаграммой кристаллизации (см. рис.4) наблюдается зависимость удельной поверхности продуктов реакции от типа цеолита и его содержания в смеси. В данном случае необходимо учитывать, что методом БЭТ (низкотемпературная сорбция азота) нельзя измерить удельную поверхность узкопористых цеолитов, таких как анальцим, поскольку диаметр каналов анальцима (0,26 и 0,16 × 0,42 нм) меньше диаметра молекулы азота (0,32-0,35 нм). Измеренная удельная площадь поверхности чистого анальцима составила всего 1,5 м²/г.

В результате двухчасовой реакции удельная площадь поверхности возрастает в 4-6 раз по сравнению с площадью исходной золы, равной 5,6 м²/г, хотя цеолитовые фазы в данных продуктах не были выявлены. Плавное возрастание удельной площади поверхности продуктов реакции, полученных при концентрации 1,5М NaOH, при увеличении продолжительности реакции связано с увеличением содержания цеолитов в смеси. В серии экспериментов с концентрацией 3,0М NaOH удельная поверхность достигает максимума после 4 ч реакции и остается примерно на одном уровне при увеличении ее продолжительности. Продукты реакции, полученные при длительности 4 ч и концентрации 4,5М NaOH, характеризуются высокой удельной площадью поверхности, равной 269 м²/г, что связано с образованием цеолита X, который относится к широкопористым цеолитам. Резкое снижение удельной площади поверхности при увеличении времени реакции является результатом исчезновения цеолита X и появления более термодинамически устойчивых цеолита P и анальцима. Общий объем пор и объем микропор (рис.5, б, с) прямо пропорциональны удельной площади поверхности и также определяются типом синтезированного цеолита и его содержанием в смеси.

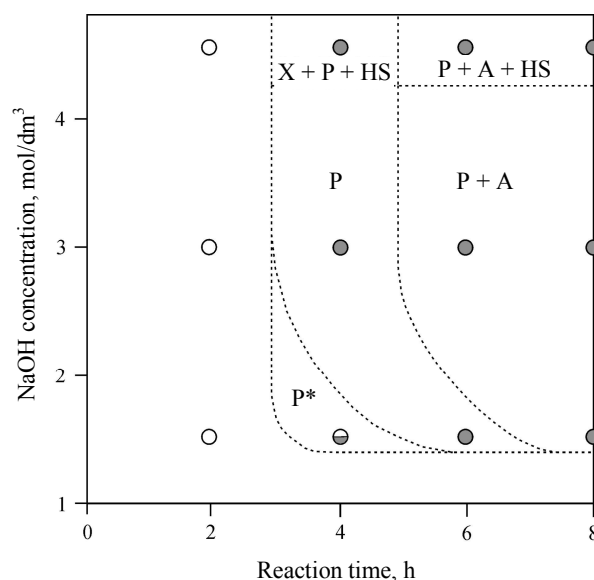


Рис.4. Схематичная диаграмма кристаллизации цеолитов

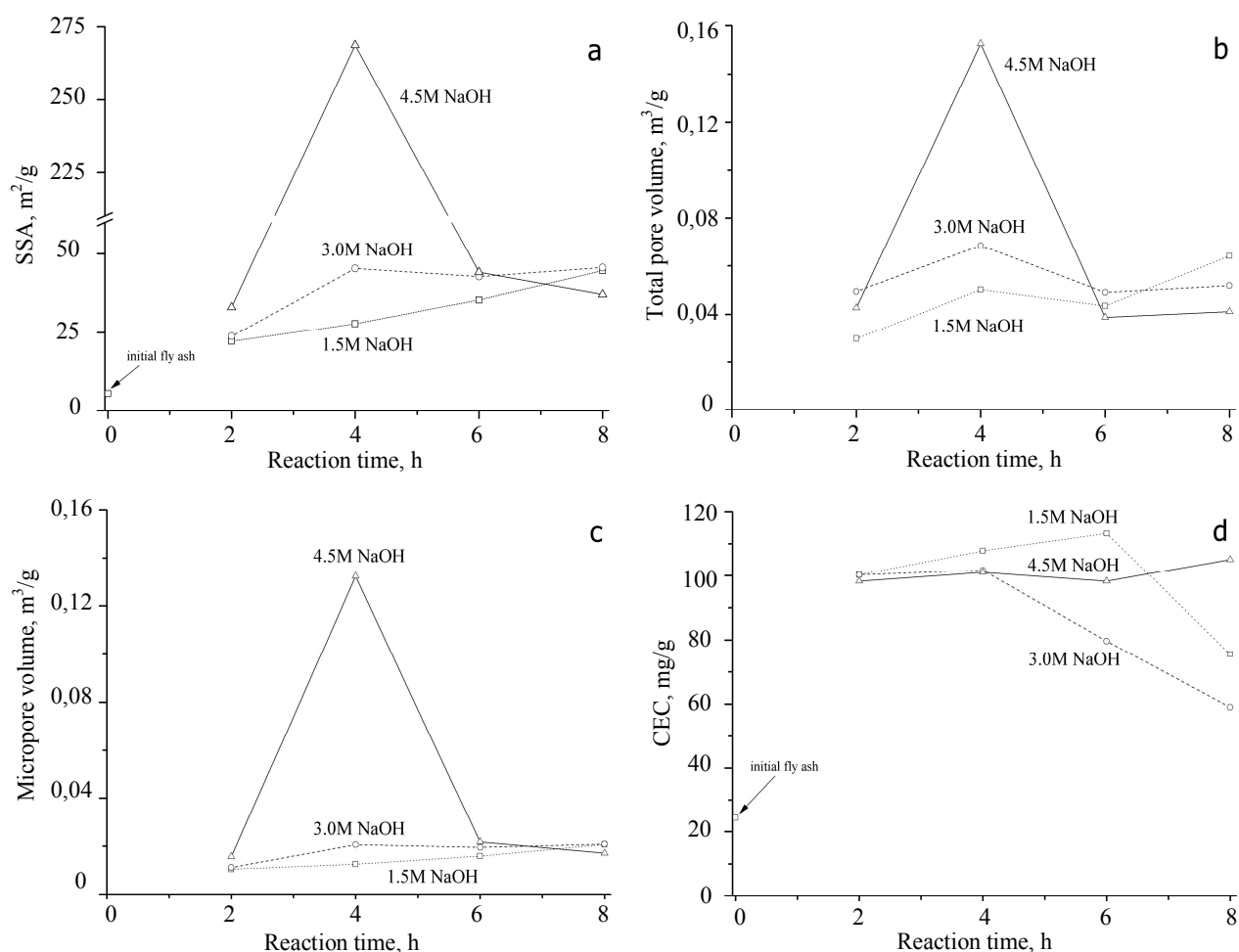


Рис.5. Удельная площадь поверхности (а), общий объем пор (б), объем микропор (с) и катионообменная емкость по бария (д) исходной золы и продуктов гидротермальной реакции, полученных при температуре 140 °С, концентрации щелочи 1,5; 3,0 и 4,5 моль/дм³, продолжительности от 2 до 8 ч

На рис.5, d показана катионообменная емкость по бария исходной золы и продуктов гидротермальной реакции в зависимости от продолжительности реакции и концентрации щелочи. Катионообменная емкость продуктов, полученных в результате двухчасовой реакции, увеличивается более чем в 4 раза (до 98,2-100,2 мг/г) по сравнению с КОЕ исходной золы, хотя цеолитовые фазы в них не были выявлены. При концентрации щелочного раствора 1,5 моль/дм³ с увеличением времени реакции происходит плавное увеличение КОЕ до 113,3 мг/г, однако в результате восьмичасовой реакции обменная емкость значительно уменьшается (до 75,5 мг/г). При концентрации щелочи 3,0 моль/дм³ снижение обменной емкости наблюдается после 6 ч реакции. Снижение катионообменной емкости происходит, вероятно, в результате уменьшения содержания цеолита Р и образования анальцима, который имеет низкую обменную емкость в отношении бария (14,4 мг/г). КОЕ продуктов, полученных при 4,5М NaOH, практически не изменяется с увеличением времени реакции.

Эксперименты по катионному обмену на аммоний и стронций проводились на образце, полученном при 140 °С, концентрации щелочи 1,5 моль/дм³ и продолжительности реакции 8 ч, основной минеральной фазой которой является цеолит Р с примесью анальцима. Обе обменные реакции имеют высокую скорость, так что уже после 1 и 5 мин достигается предельная концентрация соответственно аммония (31,9 мг/г) и стронция (12,3 мг/г) и дальнейшее увеличение времени экспозиции не вызывает изменения емкости. Степень извлечения NH_4^+ и Sr^{2+} для данных условий реакции составляет соответственно 63,9 и 95,4 %.

Заключение. Синтезированы эффективные сорбенты на основе техногенного сырья, образовавшегося в результате сжигания угля на теплоэлектростанциях (Печорский угольный бассейн, Россия). В качестве конечного продукта получены порошки, представляющие собой смесь цеолита и непрореагировавшего остатка в различных количественных соотношениях, выход которой составил 70-80 % к массе исходной золы. Выявлено влияние условий гидротермальной реакции (температура, концентрация щелочи, продолжительность реакции) на тип цеолитов. Показано, что сорбционно-



структурные характеристики синтезированных продуктов зависят от типа цеолита и его содержания в смеси. В результате дополнительных экспериментов было уточнено поле кристаллизации. Установлено, что синтезированные цеолиты проявляют довольно высокую активность в отношении катионов NH_4^+ , Ba^{2+} и Sr^{2+} .

Благодарность. Авторы выражают благодарность ЦКП «Геонаука» за помощь при проведении аналитических работ. Работа выполнена при финансовой поддержке Программ УрО РАН (проект 15-18-5-45).

ЛИТЕРАТУРА

1. Адсорбционные свойства природных цеолитов по двуокиси серы / И.Ф.Берман, Н.В.Кельцев, В.И.Смола, И.С.Гузиев, А.С.Михайлов // Природные цеолиты. Тбилиси: Мецниереба. 1979. С.56-62.
2. Беренштейн Б.Г. Цеолиты – новый тип минерального сырья / Б.Г.Беренштейн, В.Ф.Володин, Н.Ф.Челищев. М.: Недра, 1987. 175 с.
3. Котова О.Б. Процесс получения цеолитов из золы уноса / О.Б.Котова, Д.А.Шушков // Обогащение руд. 2015. № 5. С.60-63.
4. A comprehensive review on the application of coal fly ash / L.Q.Ge, Z.T.Yao, X.S.Ji, P.K.Sarker, J.H.Tang, M.S.Xia, Y.Q.Xi // Earth-Science Reviews. 2015. N 141. P.105-121.
5. Ahmaruzzaman M.A. Review on the utilization of fly ash // Progress in Energy and Combustion Science. 2010. № 36. P.327-363.
6. Blisset R.S. A review of multi-component utilization of coal fly ash / R.S.Blisset, N.A.Rowson // Fuel. 2012. N 97. P.1-23.
7. Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as a potential adsorbents for wastewater containing heavy metals / C.F.Wang, J.S.Li., X.Sun, L.J.Wang, X.Y.Sun // J. Environ. Sci. 2009. N 21. P.127-136.
8. Extraction and leaching of heavy metals from thermal power plant fly ash and its admixtures/ D.B.Sarode, R.N.Jadhav, V.A.Khatik, S.T.Ingle, S.B.Attarde // Pol. J. Environ. Stud. 2010. № 19. P.1325-1330.
9. Fabrication of ceramic membranes on porous ceramic support by electrophoretic deposition / L.Besra, L.Kreethawate, C.Matsunaga, S.Larpkiattaworn, S.Jiemsirilers, T.Uchikoshi // Advances in Applied Ceramics. 2014. Vol.113. N 1. P.3-7.
10. Masto R.E. Fly ash for soil amelioration: a review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments / R.E.Masto, L.C.Ram // Earth-Science Reviews. 2014. N 128. P.52-74.
11. Polat H. A new methodology for removal of boron from water by coal and fly ash / H.Polat, A.Vengosh, I.Pankratov // Desalination. 2004. N 164. P.173-188.
12. Sorbents based on mineral and industrial materials for radioactive wastes immobilization / O.B.Kotova, I.L.Shabalin, D.A.Shushkov, A.V.Ponaryadov // Vestnik IG Komi SC UB RAS. 2015. N 2. P.32-34.
13. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview / X.Querol, N.Moreno, J.C.Umana, A.Alastuey, E.Hernandez, A.Lopez-Soler, et al. // Int. J. Coal. Geol. 2002. N 50. P.413-423.
14. Wang S. Environmental-benign utilization of fly ash as a low-cost adsorbents / S.Wang, H.Wu // Journal of Hazardous Materials. 2006. B. 136. P.482-501.
15. Zeolite from Fly Ash: Current Processes and Their Benefits and Drawbacks / J.Kano, F.Saito, Q.Zhang, T.Walek // Bull. Inst. Adv. Mater. Process., Tohoku University. 2007. N 63. P.86-95.
16. Zeolite synthesis from fused coal fly ash at low temperature using seawater crystallization / C.Belviso, F.Cavalcante, A.Lettino, S.Fiore // Coal Combustion and Gasification Products Journal. 2009. N 1. P.8-13.

Авторы: О.Б.Котова, д-р геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник, kotova@geo.komisc.ru (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г.Сыктывкар, Россия), И.Л.Шабалин, д-р геол.-минерал. наук, i.shabalin@salford.ac.uk (Университет Сэлфорда, г.Сэлфорд, Великобритания), Е.Л.Котова, канд. геол.-минерал. наук, заместитель директора Горного музея по научной работе, kotova.science@gmail.com (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).

Статья принята к публикации 17.06.2016.



УДК 622.235

ПОВЫШЕНИЕ СОХРАННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ПРИ ОТДЕЛЕНИИ МОНОЛИТА ОТ МАССИВА ГОРНЫХ ПОРОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫХ ПАТРОНОВ

Г.П.ПАРАМОНОВ¹, В.Н.КОВАЛЕВСКИЙ¹, ПЕТЕР МОЗЕР²

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Россия

² Горный университет, г.Леобен, Австрия

Приводятся результаты экспериментальных исследований влияния скорости горения на импульс давления в зарядной камере и разрушающие напряжения при отколе. Представлены результаты сравнительных расчетов на основе уравнений автокаталитических реакций скоростей горения и оттока продуктов сгорания системы: хлорат натрия – полиэтилен (пропилен) в виде трубочек. Получены зависимости скорости горения от концентрации составляющих газогенерирующей смеси, плотности состава, дисперсности компонентов, размеров корпуса патрона. На основе экспериментальных и расчетных данных рассмотрены условия перехода горения во взрыв для составов на основе хлората натрия и углеводов для слоевой и порошковой системы. Установлена взаимосвязь технологических параметров добычных работ (расстояние между шпурами, диаметр шпура, глубина заложения патрона) с удельным расходом патронов по линии отбойки блока при срабатывании газогенераторов.

Ключевые слова: карьер, блочный камень, газогенератор, хлорат натрия, углеводороды, скорость горения, шпур, давление, полиэтилен.

Как цитировать эту статью: Парамонов Г.П. Повышение сохранности минерального сырья при отделении монолита от массива горных пород с использованием газогенераторных патронов / Г.П.Парамонов, В.Н.Ковалевский, Петер Мозер // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.532-537. DOI 10.18454/PMI.2016.4.532

Введение. Основными условиями эффективного отделения блочного камня от массива горных пород является сохранение его монолитности, обеспечение ровной поверхности блоков с наименьшими неровностями на гранях. При этом необходимо обеспечить минимальную нарушенность разрабатываемого массива от образования в нем наведенной трещиноватости, что может повлиять на качество последующих отделяемых блоков [7].

Существует достаточно большое количество способов отделения блоков от массива горных пород, например, применение низкобрызганных ВВ, невзрывчатых разрушающих смесей, газогенерирующих составов и др. Выбор определенного способа зависит от свойств породы, трещиноватости и блочности массива. В последнее время при добыче блочного камня на карьерах строительных материалов находят все большее применение газогенераторные патроны.

Настоящая работа является продолжением целого комплекса работ, посвященных разработке газогенераторов (ГГ) на основе хлората натрия и углеводов [3, 5, 6]. Принцип действия газогенераторных патронов основан на процессе горения газогенерирующей смеси в дефлаграционном (недетонационном) режиме, с выделением большого объема газов, которые создают усилия, необходимые для откола монолита по линиям концентрации напряжений (по линии шпуров). Компоненты состава газогенераторов (окислитель – хлорат натрия и горючее – углеводороды) сами по себе применяются для различных технических целей и являются невзрывоопасными. На открытой поверхности они не срабатывают даже при инициировании взрывчатым веществом, для их функционирования необходимо замкнутое пространство. Конструктивно газогенераторы могут представлять две системы: порошковую (порошковая смесь окислителя и горючего) и слоевую (порошок окислителя и горючее в виде полиэтиленовых трубок).

В работе [1] представлены результаты исследований влияния на развитие трещиноватости гранита при отделении блоков от массива газогенераторами давления шпуровыми (ГДШ). ГДШ представляют собой порошковую систему. В процессе испытаний анализировалась наведенная трещиноватость вблизи от заряда ГДШ на образцах плит, полученных после откола. Анализ результатов показал, что наибольшая длина трещин составляет 14 радиусов шпура. Это приводит к снижению качества готовых изделий и сохранности минерального сырья.

Исследование и обсуждение результатов. Для стабилизации свойств и повышения сохранности минерального сырья при отделении монолита от массива горных пород с применения газогенераторов (различных по конструкции систем) необходимо исследовать влияние скорости горения, свойств и составляющих компонент газогенерирующего состава на динамические характеристики этих ГГ.

Ранее нами в работе [4] показано хорошее соответствие результатов расчета по уравнениям автокаталитических реакций давления в бомбе с экспериментальными данными для испытываемых составов (коэффициент корреляции не ниже 0,98). Считая, что конечное давление в бомбе определяется массой газообразных продуктов сгорания заряда (начальная концентрация $[A]$, концентрация «заправки» $[B]$), запишем модифицированное уравнение реакции в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)(\alpha+\beta), \quad (1)$$

где α – полнота процесса сгорания (отношение давления при полном сгорании смеси к текущему давлению); k – константа скорости реакции; β – доля автокатализатора в общей массе, $\beta = [B]/[A]$.

Решение этого уравнения имеет вид

$$\alpha(t) = \frac{\beta e^{(\beta+1)kt} - 1}{1 + \beta e^{(\beta+1)kt}}. \quad (2)$$

Применение уравнения (2) к описанию процесса горения полиэтилена в виде порошка или дизельного топлива показывает, что коэффициент корреляции находится не ниже 0,98. Для композиции хлората натрия и полиэтилена в виде трубочек (слоевая система) данное уравнение требует учета неадиабатичности процесса (длительность горения слоевой системы более чем на порядок превосходит составы на основе углеводородов в виде порошка или дизельного топлива). Для слоевой системы используем уравнение, учитывающее тепловые потери:

$$\alpha(t) = \frac{\beta e^{(\beta+1)k_1 t} - 1}{1 + \beta e^{(\beta+1)k_1 t}}, \quad (3)$$

где t – время.

При этом

$$k_1 = \left(\frac{a}{T_0} + bt \right)^{-1}, \quad (4)$$

где T_0 – начальная температура горения; a и b – коэффициенты, определяемые экспериментальным путем.

Применение такой схемы учета потерь дает возможность описать процесс с корреляцией не ниже 0,98. Использование уравнений (2), (3) при известных параметрах заряда (диаметр и высота) и бомбы (объем бомбы и ее приведенная высота) позволило определить такие параметры процесса, как изменение линейной скорости горения в бомбе, скорость оттока продуктов сгорания от горящей поверхности, и сравнить ее со скоростью звука в продуктах сгорания. Скорость оттока характеризует устойчивость процесса горения смеси, и ее можно рассматривать как один из критериев перехода дефлаграции в детонацию: чем выше скорость оттока, тем меньше возможность перехода во взрыв и наоборот. Исследование процесса перехода дефлаграции в детонацию имеет важное значение при выборе конструкции ГГ и, как следствие, обеспечивает сохранность минерального сырья. Основные характеристики исследуемого процесса и сравнительные параметры составов представлены в табл.1. Испытания смеси выполнялись в манометрической бомбе объемом 300 см³, масса воспламенительного состава в ГГ составляла 1,5 г. Все испытания проводились в текстолитовых стаканчиках с внутренним диаметром 38 мм, высотой ~100 мм.

Были проанализированы расчетные данные по максимальным значениям линейной (u) и массовой (g) скоростям горения, скорости оттока продуктов сгорания (W) от поверхности горения, времени достижения максимального значения для линейной (τ_u) и массовой скорости оттока продуктов горения (τ_W), максимальные значения темпов роста давления в бомбе (dp/dt) и соответствующее этому моменту значение времени (τ_p), удельная работоспособность продуктов сгорания (RT).

Из представленных в табл.1 данных видно, что увеличение массы воспламенительной смеси до 3 г приводит к росту скорости оттока продуктов сгорания, значения которой достигают критических: 940 и 1960 м/с для порошковой системы. Эти результаты можно объяснить переходом горения в низкоскоростную детонацию, что подтверждается разрушением корпуса заряда. Анализ результатов сме-



сей на основе хлората натрия и жидкого углеводорода (дизельного топлива) показывает, что скоростные параметры превосходят таковые для слоевой системы, но уступают порошковой, особенно при использовании воспламенителя с большей массой. Для сравнения в табл.1 приведены данные эксперимента с черным порохом. Как видно из табл.1, все рассмотренные динамические параметры черного пороха уступают системе на основе дизельного топлива и хлората натрия, составу на основе порошка полиэтилена и хлората натрия.

Таблица 1

Сравнение параметров смесей

u , м/с	g , кг/с	τ_u , с	W , м/с	τ_W , с	dp/dt , Па/с	τ_p , с	RT , кДж/кг
Слоевая система							
2,79	1,74	—	12,9	0,055	$7,4 \cdot 10^8$	0,016	599,5
0,32	0,55	0,09	15,2	0,05	$8,45 \cdot 10^8$	0,022	573,5
0,39	0,67	0,08	36,8	0,004	$1,26 \cdot 10^9$	0,075	599,5
0,67	0,79	0,04	38,3	0,0035	$1,32 \cdot 10^9$	0,08	599,5
Порошковая система							
16,62	28,02	0,0074	442	0,0060	$5,13 \cdot 10^{10}$	0,0073	646,5
22,6	38,1	0,0074	570	0,0061	$7,56 \cdot 10^{10}$	0,0075	646,5
27,05	46,03	0,0064	721	0,0064	$8,2 \cdot 10^{10}$	0,0075	646,5
30,62	52,10	0,003	940*	0,002	$9,6 \cdot 10^{10}$	0,003	686,5
63,87	108,7	0,0014	1960*	0,0009	$1,93 \cdot 10^{11}$	0,0014	686,5
Хлорат натрия (окислитель) + дизельное топливо (горючее)							
18,0	30,55	0,007	555	0,007	$5,69 \cdot 10^{10}$	0,008	537,6
Черный порох							
7,88	8,76	0,04	319	0,08	$6,2 \cdot 10^{10}$	0,007	390,6

* Инициирование составов осуществлялось от воспламенителя массой 3 г.

Из анализа представленных данных с точки зрения возможности перехода горения во взрыв (основной критерий — это скорость оттока) можно отметить, что наиболее удаленной от этого является слоевая система. Напротив, как при расчетах, так и при экспериментах система на основе порошка полиэтилена и хлората натрия показала возможность перехода во взрыв. Что касается систем с использованием в качестве горючего дизельного топлива, то, вероятно, увеличение массы горючего и мощности воспламенителя может создать условия перехода горения во взрыв.

Представленные результатами показали, что скорость оттока от поверхности горения может служить одним из критериев возможности перехода горения во взрыв.

С другой стороны [2], соотношение между скоростями притока продуктов сгорания и их расхода является общепринятым критерием для оценки устойчивости горения. Если приход газов (определяемый скоростью горения) меньше скорости расхода (истечения продуктов сгорания при критических газодинамических условиях), то процесс горения не переходит в детонацию и наоборот. Применим эти критерии к рассмотренным экспериментам и расчетам.

Зная линейную скорость горения, плотность заряда и поверхность горения, определяем скорость притока. Считаем процесс горения торцевым, продукты горения подчиняются уравнению идеальных газов.

Следует подчеркнуть, что, во-первых, рассматривается процесс истечения продуктов сгорания в замкнутый объем и, во-вторых, процесс горения рассматриваемых составов на основе хлората натрия имеет явно выраженный автокаталитический характер, а не простую степенную зависимость. Это означает, что максимальная скорость горения достигается не при максимальном давлении в бомбе, а при другом, определяемом по уравнениям (2) и (3), т.е. в точке перегиба кривой прихода.

Из представленных на рис.1 данных следует, что слоевая система горит устойчиво и нельзя предположить возможность перехода горения во взрыв. Анализ процесса горения порошковой системы представлен на рис.2. Здесь кривая прихода идет выше кривой расхода, чем в слоевой системе (см. рис.1), т.е. с большей скоростью и массой тепловыделения, поэтому для этой системы возможен переход горения в детонацию. Несомненный интерес с точки зрения модели устойчивости горения

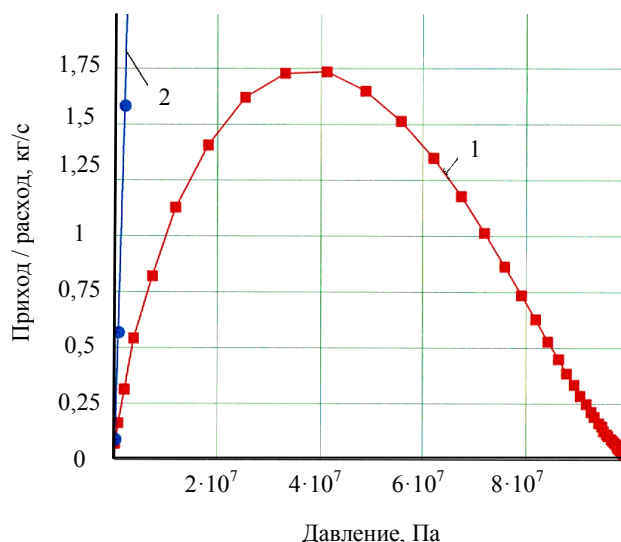


Рис.1. Зависимости массовой скорости горения – прихода (1) и расхода (2) продуктов сгорания от давления в бомбе для слоевой системы

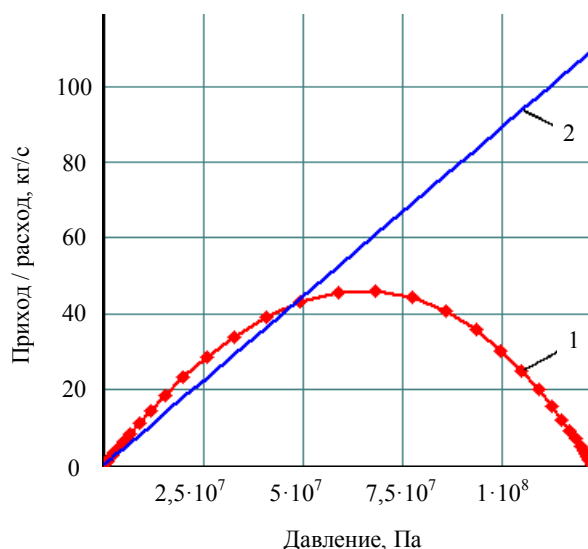


Рис.2. Зависимости массовой скорости горения – прихода (1) и расхода (2) продуктов сгорания от давления в бомбе для системы на основе хлората натрия и порошка полиэтилена

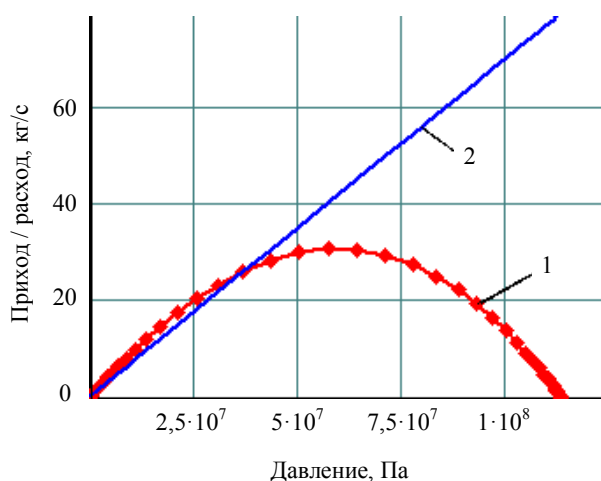


Рис.3. Зависимости массовой скорости – прихода (1) и расхода (2) продуктов сгорания от давления в бомбе для состава на основе хлората натрия и дизельного топлива

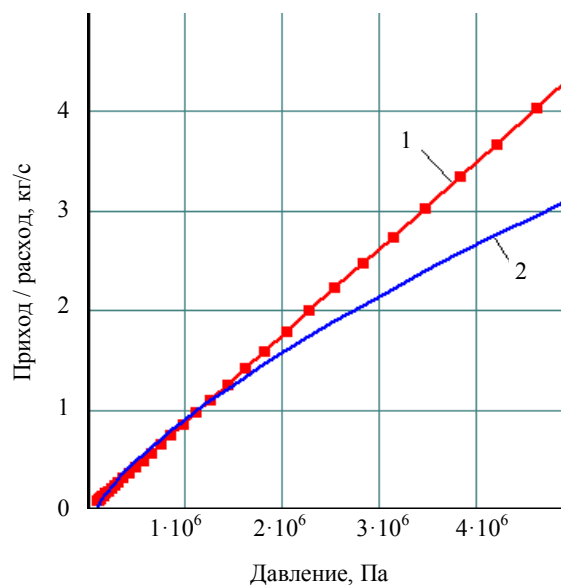


Рис.4. Зависимости массовой скорости горения – прихода (1) и расхода (2) продуктов сгорания от давления в бомбе для системы на основе черного пороха в замкнутом объеме

представляют данные для системы на основе хлората натрия и дизельного топлива, поскольку она удобна в изготовлении и относительно дешева (рис.3).

Анализ представленных зависимостей показывает, что обе кривые на начальном участке, до давления в бомбе примерно $3 \cdot 10^7$ Па, практически совпадают, но поскольку приход преобладает над расходом, то данный состав можно отнести к низкобризантным взрывчатым системам.

Для сравнения полученных теоретических и экспериментальных результатов исследуемых систем приведем зависимости массовой скорости горения прихода и расхода продуктов сгорания от давления для черного пороха, который применяется для отделений блоков монолита от массива горных пород (рис.4).

Как видно из результатов расчета, массовая скорость горения прихода продуктов сгорания превышает массовую скорость расхода продуктов сгорания, что, при определенных условиях, переведет рассматриваемую систему в режим низкоскоростного взрывчатого превращения. Как следствие, применение дымного пороха может привести к образованию значительной зоны наведенной трещиноватости и снижению качества отбиваемых камнеблоков.

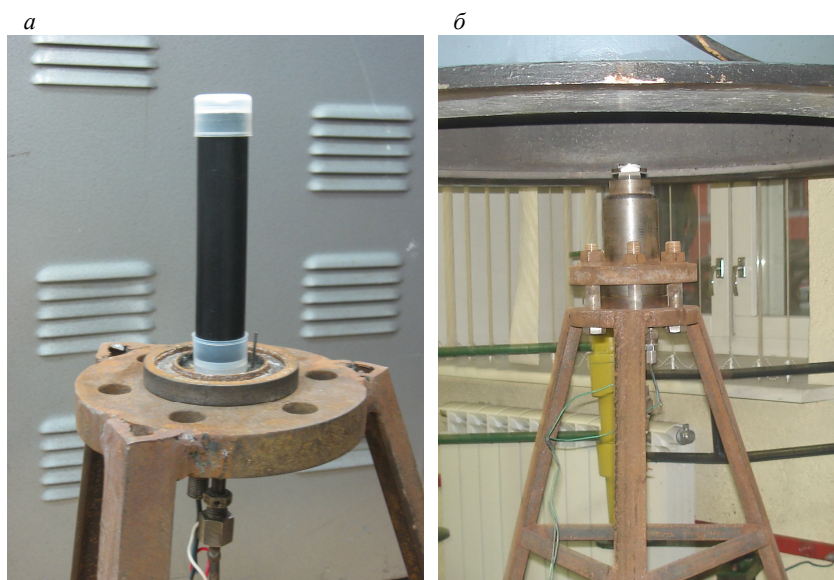


Рис.5. Патрон газогенерирующего состава, подготовленный к испытаниям (а) и размещенный в бомбе постоянного объема (б)



Рис.6. Последовательность дробления валунов газогенераторами при строительстве нефтяного терминала

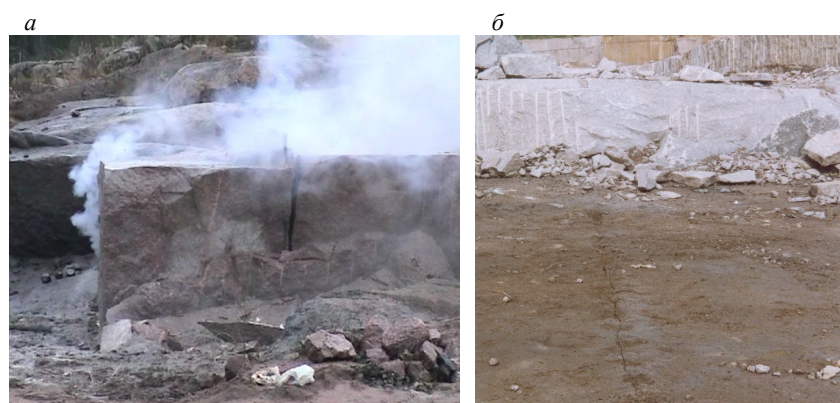


Рис.7. Применение газогенераторов на карьерах строительных материалов: а – для отделения гранитного блока от массива горных пород на карьере «Терваярви», объем блока 72 м³; б – для создания магистральной трещины отделения монолита в щадящем режиме

Таким образом, используя оба метода по определению устойчивости процесса горения: как по сравнению скорости оттока от горячей поверхности со скоростью звука в продуктах сгорания, так и путем сравнения скоростей прихода (скорости горения) и расхода, – можно более надежно оценить устойчивость процесса горения и возможность его перехода в детонацию (взрыв).

Как показывают экспериментальные исследования и расчеты, энергия заряда вещества газогенератора в значительной степени зависит от вида горючего в составе окислителя (порошковая и слоевая система). Технологически это означает необходимость обоснованного выбора трубок (полиэтиленовые или пропиленовые) и их толщины для слоевых систем. С этой целью были проведены экспериментальные исследования в бомбе постоянного объема. Параметры трубок оценивались коэффициентом избытка окислителя (рис.5).

Обработка экспериментальных данных позволила, во-первых, определить диапазон устойчивого процесса горения для слоевой системы, во-вторых, получить регрессионные зависимости линейной скорости горения от коэффициента избытка окислителя и определить максимальные значения линейных скоростей горения, в-третьих, оценить влияние толщины пленки при фиксированном диаметре трубки на скорость горения.

Для проверки стабильности работы газогенераторов слоевой системы были проведены промышленные испытания по дроблению валунов (рис.6) и добыче строительных материалов на карьерах (рис.7).

На основе теоретических расчетов и опытно-промышленных испытаний определены параметры расположения шпуровых патронов газогенераторов



для отделения гранитных блоков от массива горных пород и удельный расход газогенерирующего состава (табл.2).

Таблица 2

Экспериментальные значения удельного расхода заряда газогенератора для отбойки гранита в зависимости от расстояния между шпурами различной глубины, кг/м³

Глубина шпура, м	Расстояние между шпурами, м								
	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,7
1	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1	0,11	0,12	0,13	0,15
1,25	0,07	0,08	0,1	0,1	0,12	0,13	0,15	0,16	0,18
1,5	0,09	0,1	0,12	0,13	0,15	0,16	0,18	0,19	0,22
1,75	0,1	0,12	0,136	0,15	0,17	0,19	0,21	0,22	0,26
2	0,12	0,14	0,16	0,18	0,19	0,21	0,23	0,25	0,29
2,25	0,13	0,15	0,17	0,2	0,22	0,24	0,26	0,29	0,33
2,5	0,15	0,17	0,19	0,22	0,24	0,27	0,29	0,32	0,37
2,75	0,16	0,19	0,21	0,24	0,27	0,3	0,32	0,35	0,4
3	0,17	0,2	0,23	0,26	0,29	0,32	0,35	0,38	0,44
3,25	0,19	0,22	0,25	0,28	0,32	0,35	0,38	0,41	0,488
3,5	0,2	0,24	0,27	0,31	0,34	0,38	0,41	0,45	0,5

Примечание. Диаметр шпуров 32 мм.

Выводы

1. Результаты экспериментальных исследований и расчетов по двум критериям показали, что горение слоевой системы осуществляется только в дефлаграционном режиме. Переход горения во взрыв маловероятен и практически исключен.
2. Порошковая система состава газогенератора относится к низкобрызганным представителям класса ВВ и является взрывоопасной.
3. Состав на основе дизельного топлива и хлората натрия также можно отнести к классу ВВ, но значительно менее мощному.
4. Установлена взаимосвязь технологических параметров добычных работ (расстояние между шпурами, диаметр и глубина шпура) по линии отбойки блока с удельным расходом газогенераторов при их срабатывании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бычков Г.В. Результаты исследования разрушающего действия зарядов ГДШ при отделении монолитов и блоков от массива на месторождениях гранита / Г.В.Бычков, Р.В.Кокунин, С.В.Казаков // Добыча, обработка и применение природного камня: Сб. науч. тр. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ им. Г.И.Носова», 2008. С.67-76.
2. Гельфанд Б.Е. Фугасное действие взрывов / Б.Е.Гельфанд, М.В.Синельников. СПб: Астерин, 2007. 252 с.
3. Парамонов Г.П. Опыт применения новых невзрывчатых материалов при добыче блочного камня и шадящего разрушения природных объектов / Г.П.Парамонов, Ю.В.Виноградов, О.Н.Кирсанов // Записки Горного института. 2006. Т.168. С.239-242.
4. Парамонов Г.П. Некоторые особенности кинетики автокаталитической реакции горения и воспламенения хлората натрия с полиэтиленом в манометрической бомбе / Г.П.Парамонов, В.Н.Ковалевский, О.Н.Кирсанов // Взрывное дело. 2009. Вып. № 102/59. С.40-46.
5. Патент 2560369 РФ. МПК С06В29/08. Состав для разрушения природных и искусственных объектов / Г.П.Парамонов, О.Н.Кирсанов, А.В.Конев. Оpubл. 20.08.2015. Бюл. № 23.
6. Патент 2477791 РФ. МПК В21С37/00. Газогенератор для направленного разрушения горных пород / Г.П.Парамонов, В.Н.Ковалевский, О.Н.Кирсанов. Оpubл. 20.03.2013. Бюл. № 8.
7. Синельников О.Б. Добыча облицовочного камня. М.: Изд-во Российской академии сельскохозяйственных наук, 2005. 245 с.

Авторы: Г.П.Парамонов, д-р техн. наук, профессор, paramonov@spti.ru, В.Н.Ковалевский, канд.техн. наук, доцент, vladimir_kovalevskiy@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия), Петер Мозер, д-р техн. наук, профессор, peter.moser@unileoben.ac.at (Горный университет, г.Леобен, Австрия).

Статья принята к публикации 13.04.2016.



УДК 662.8.052

УГЛЕ-ТОРФЯНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ СЖИГАНИЯ В КОТЕЛЬНЫХ

А.В. МИХАЙЛОВ

Санкт-Петербургский горный университет, Россия

В статье описаны результаты экспериментов по созданию угольно-торфяных топливных композиций для сжигания в твердотопливных котлах. Основная цель исследования состояла в разработке комбинации угольной пыли и натурального торфа без связующих добавок. Торф повышает эффективность процесса гранулирования, являясь натуральным связующим. Метод гранулирования позволяет утилизировать отходы угольной промышленности. Совместное сжигание двух видов топлива – угольной пыли и торфа снижает эмиссию диоксидов серы. Стоимость торфяного сырья ниже, чем искусственных связующих, применяемых для брикетирования угольной пыли. Состав смеси угольной пыли и торфа варьировался в объемном соотношении 2:1, 1:1 и 1:2 при влажности смеси перед экструзией 65 %. В процессе подготовительных операций угольного сырья выполнялось его дробление и просеивание через сито 24 меш (0,707 мм). Процедура перемешивания образцов угля и торфа проводилась до получения однородной смеси. После перемешивания смесь помещалась в поршневой пресс для получения гранул. Угольная пыль и влажный торф проходили полужесткую экструзию на поршневом прессе с образованием цилиндрических гранул диаметром 16 мм. После экструзии гранулы подсушивались до эксплуатационной влажности 25 %. Угольно-торфяные топливные гранулы показали достаточную механическую прочность для транспортирования и механической подачи в твердотопливные котлы. Сжигание угольно-торфяных топливных гранул в лабораторных условиях при температуре 800 °C не приводило к спеканию золы. Проведенные предварительные исследования показали перспективность утилизации угольных отходов методом гранулирования в смеси с натуральным торфом.

Ключевые слова: угольная пыль, торфяное топливо, смешивание, гранулирование, гранулированный продукт.

Как цитировать эту статью: Михайлов А.В. Угле-торфяные композиции для сжигания в котельных // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.538-544. DOI 10.18454/PMI.2016.4.538

Введение. Развитие топливного баланса распределенной энергетики в Российской Федерации приводит к необходимости широкого использования местных видов топлива. Торф в этом случае может рассматриваться в качестве медленно возобновляемого био- и углеродно-нейтрального топлива [13, 15].

Аналитические тесты показывают, что в торфяных месторождениях, которые могут быть потенциальными топливными источниками ряда существующих электростанций, содержатся низкие количества серы и минеральных включений, а также фактически отсутствует ртуть [2, 13]. Соответственно, совместное сжигание торфа и угля может приводить к сокращению выбросов SO₂, микрочастиц и ртути, а также сократить выбросы CO₂ от существующих электростанций и локальных котельных, работающих на угле.

Торфяные запасы обычно рассматриваются как источник низкокачественного топлива из-за высокого содержания влаги, низкой топливной эффективности. Торф содержит до 80 % влаги по массе, требуются существенные затраты энергии на сушку для удаления влаги, чтобы полностью сжигать топливо. По сравнению с низкокачественными углями, такими как бурый уголь, торфяное окускованное топливо содержит больше углерода, меньше серы и не содержит ртуть [8, 10].

Теплота сгорания торфяного топлива сравнима с теплотой сгорания бурых углей, что делает его потенциально альтернативным углю топливом для производства энергии в существующих угольных котлах путем совместного сжигания. В ряде случаев совместное сжигание торфа и угля требует незначительной технической модификации камеры сгорания [14].

Погрузочно-разгрузочные работы, измельчение, сушка и хранение угольного топлива определяют безусловно значительную часть загрязнения с точки зрения высокого уровня эмиссии угольных мелочи и пыли. При добыче угля и его обработке образуются огромные запасы угольных отходов. Угольные отвалы, как правило, находятся в форме влажного пирога, с которым трудно обращаться, хранить и транспортировать [5].

После переработки и обогащения около 15-20 % угля содержит мелочь размерами от порошка до мелких гранул. По большей части эти отходы неприменимы непосредственно, таким образом, остается значительное количество материала, который не используется и представляет опасную и дорогостоящую проблему при размещении. Соответственно, переработка угольных отходов, их хранение и размещение требуют значительных и непроизводительных затрат для промышленности.

Даже в смеси с товарным угольным продуктом мелочь может вызвать закупоривание и зависание в транспортных системах. При хранении в штабелях угольная пыль приводит к загрязнению поверхностного стока. Тепловая сушка угольной мелочи является предельно дорогой, продукт может



создавать повышенное пыление или даже опасность взрыва. Возможны значительные потери угольной мелочи при перевозках железнодорожным транспортом, что наносит вред окружающей среде на территориях, окружающих транспортные системы. Одним из вариантов решения проблем, связанных с угольными отходами, является гранулирование угольной мелочи. Известно, что использование связующих, таких как кукурузный крахмал, лигносульфонаты, эмульсии асфальта и лигноцеллюлоза, позволяет получать прочный конечный гранулированный продукт [4]. Метод гранулирования позволяет утилизировать отходы угольной промышленности и уменьшить потери этого источника энергии [7].

Существующие проблемы угольных отходов, увеличение спроса на уголь высокого качества, все более строгое выполнение природоохранных стандартов определяют необходимость новых исследований использования угольных отходов.

Гранулирование улучшает такие важные физико-механические параметры любого дисперсного продукта как текучесть, уменьшает пыление и спекание при сжигании из-за предоставления частицам необходимых формы и размера. Гранулирование применяется практически во всех отраслях промышленности. Гранулы, полученные из порошкообразных фракций, могут эффективно сжигаться.

Технология брикетирования угля ориентирована на агломерацию угольной мелочи при низких давлениях с использованием связующих, как правило каменноугольной смолы, чтобы скрепить отдельные частицы. Угольная мелочь влажностью 20-30 % характеризуется распределением размеров частиц и зольностью.

В сухом состоянии угольная мелочь обычно просеивается через сито 28 меш – размер, который может использоваться для гранулирования или брикетирования. В этом случае размеры соответствуют условиям производства пеллет, брикетов, брусков, блоков и других угольных агломератов со связующими при производстве составляющих бетона [6].

Однако большинство известных до настоящего времени связующих значительно увеличивают стоимость угольного восстановления, ограничивая использование этой технологии. Поэтому необходимы недорогие связующие и процесс гранулирования [17]. Положительные свойства гранул, такие как стабильность при транспортировке, высокая насыпная плотность, малое пыление определяют минимальные затраты процесса. С другой стороны, торф, добытый из торфяного месторождения, уже используется в качестве местного топлива [1].

Представляется экономически привлекательным использование торфа в существующих котельных с совместным сжиганием. Торф особенно интересен из-за его превосходных связующих свойств, что делает возможной комбинацию со всеми материалами. Основная цель этой работы – поиск комбинаций угольной мелочи с торфом без добавок и связующих для получения более устойчивых и связных гранул. Другая цель состоит в сокращении эмиссии двуокиси серы при сжигании угольно-торфяного топлива, увеличении эффективности процесса гранулирования и использовании недорогого торфяного топлива.

Представленная работа отражает изучение комбинаций угольной мелочи с торфом. При смешивании угольной мелочи с торфом получается гомогенная масса для гранулирования на обычном оборудовании с применением давления – жесткой экструзии. Угольная мелочь и торф смешивались при различной влажности для изучения эффекта на готовых гранулах. Материал затем агломерировался в гранулированный продукт.

Материалы и методы. В качестве исходных материалов использовался слабоспекающийся уголь из Кузбасса и травяно-моховой торф из Республики Карелия. Степень разложения торфа Н-4 по шкале фон Поста. Торф использовался в качестве связующего материала из-за содержания в нем битумов и гуминовых веществ, которые действуют как связующее, кроме того, торф является возобновляемым источником энергии. Обычно в торфе содержится до 70 % летучих веществ и 57 % фиксированного углерода (без учета влаги и золы), тогда как у слабоспекающегося угля содержание углерода достигает 84 % и летучих веществ 40 %. Результаты технического и элементного анализа двух видов топлива показаны в табл.1.

Таблица 1

Характеристики угля и торфа

Топливо	Теплота сгорания, кДж/кг	Влажность, %	Летучие вещества, %	Зола, %	Элементный состав, %				
					С	Н	N	O	S
Слабоспекающийся уголь	23,4	10,2	40,9	16,3	84,6	5,1	2,1	8,2	0,60
Травяно-моховой торф	12,8	76,2	70,0	6,5	57,4	6,0	1,4	35,1	0,14

Эксперименты проводились при следующих условиях. Угольно-торфяные гранулы имели цилиндрическую форму диаметром 16 мм и высотой 25 мм, давление экструзии составляло 40 МПа. В экспериментах на поршневом прессе усилие вытеснения регистрировалось как функция времени и движения поршня. Формование гранул длилось 10 с. Объемное соотношение угля и торфа в образцах составляло 1:2; 1:1 и 2:1.

Образец торфяного материала был перемешан вручную и помещался в полиэтиленовый пакет для экспериментов по грануляции. Из образцов торфа предварительно были удалены крупные древесные включения. Предварительное обезвоживание торфа осуществлялось на тканевом фильтр-прессе. Отсепарированный и обезвоженный торф был подвергнут механической обработке – истиранию. Истирание торфяного сырья выполнено в рамках предварительного механического диспергирования в лабораторном измельчителе для последующей экструзии.

В процессе подготовительных операций угольного сырья выполнялось его дробление и просеивание через сито 24 меш (0,707 мм) – размер, который может использоваться для гранулирования. Процедура перемешивания образцов угля и торфа проводилась до получения однородной смеси. После перемешивания смесь помещалась в поршневой пресс для получения гранул (рис.1).

Технология жесткой экструзии при утилизации угольной пыли характеризуется высокими значениями напряжения сдвига и давления, что позволяет перерабатывать угольную мелочь с низкой влажностью без дополнительных компонентов и меньшего количества шагов обработки. Экструзия угольно-торфяной смеси выполнялась на поршневом прессе диаметром 32 мм и длиной 300 мм, установленным на универсальной машине Zwick/Roell Z100 (рис.2). Продавливание смеси проводилось через фильеру с длиной калибрующей части 60 мм и диаметром 16 мм со скоростью 0,0125 м/с при температуре окружающей среды +20 °С.

Сушка полученных гранул проводилась на экспериментальной установке в неподвижном слое с постоянной скоростью воздуха и температуре +35 °С при атмосферном давлении. Воздух в сушильную камеру подавался электрическим тепловентилятором.

Сушильная камера высотой 300 мм и диаметром 85 мм была изолирована слоем минеральной ваты 10 мм и обернута алюминиевой фольгой для устранения радиальных температурных градиентов. Температура горячего воздуха в сушильной камере измерялась термометром с точностью ± 1 °С. Сушка проводилась при относительной влажности воздуха 30 %, атмосферном давлении 758 мм рт.ст. и температуре окружающего воздуха +23 °С.

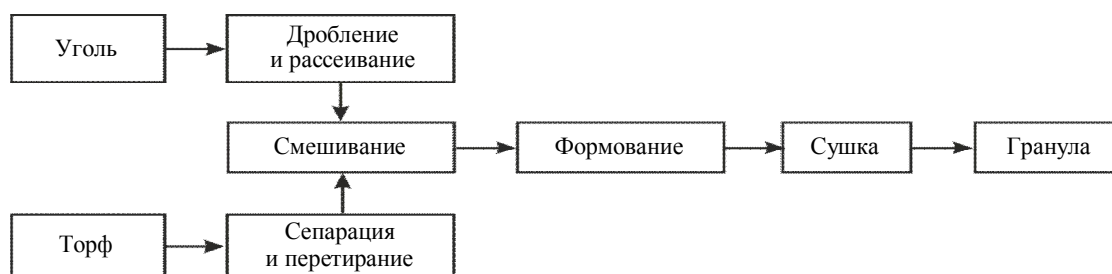


Рис.1. Последовательность эксперимента при получении гранул

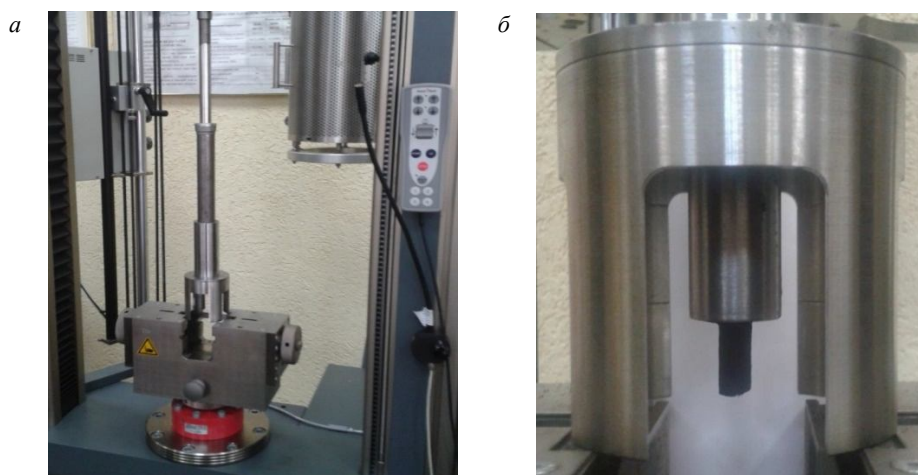


Рис.2. Экспериментальная установки на универсальной машине Zwick/Roell Z100 (а) и процесс грануляции (б)

Влажные гранулы укладывались в кассету, которая подвешивалась внутри сушильной камеры на высоте 100 мм от выходного сопла тепловентилятора. Площадь кассеты равна 0,08 м². Масса гранул перед сушкой, а также масса кассеты определялись при помощи лабораторных весов ВЛКТ-500 с точностью $\pm 0,01$ г.

Механическая прочность композитных образцов топлива определялись при осевом сжатии. Определение прочности образцов проводилось на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z100 со скоростью сжатия 0,1 м/мин.

Фиксация нагрузки, воздействующей на образец, и деформация, возникающая в образцах, проводились автоматическим способом. Тесты на механическую устойчивость включали измерение механического ресурса прочности при десятикратном падении образцов с высоты 2 м на бетонный пол. При оценке физико-механических свойств гранул определялись их размеры, плотность, прочность в соответствии с ГОСТ 54248-2010.

Результаты. Заключительная цель работы состоит в определении наиболее востребованных условий предварительной переработки угольной пыли при совместном сжигании с торфом в качестве связующего. Согласно теории связывания связующая сила является суммой физического и механического связывания, главным образом механического, а также результатом механической комбинации, когда связующее входит во внутреннее пространство вещества [3]. Торф как связующее выступает в качестве натурального органического полимера. Торф обладает свойствами высокой поверхностной активности, зависящей от его дисперсности.

Присутствие мелких коллоидных частиц способствует процессу уплотнения торфа. Из факторов группового состава наибольшее влияние на прочность гранул оказывают гуминовые кислоты и легкогидролизуемые соединения (рис.3).

В процессе получения смесь торфа и угля гранулируется, гранулы высушиваются в форме, пригодной для дальнейшего использования. Основным компонентом в процессе гранулирования является торф, состоящий из битумов, гуминовых веществ, волокна целлюлозы и лигнина. Эти компоненты придают торфу специальные характеристики связующего материала. Групповой состав органического вещества торфа, %: битумы – 7,3; водорастворимые и легкогидролизуемые вещества – 33,7; гуминовые кислоты – 26,1; фульвовые кислоты – 16,3; целлюлоза – 6,2; лигнин – 9,2.

Присутствие в торфе натуральных связующих уменьшает содержание серы и остаточную зольность гранул. Преимущество материалов из торфа заключается в низком содержании серы и понижении эмиссии NO_x.

Основные функциональные компоненты гуминовых веществ, включая битумы, гуминовые и фульвовые кислоты, позволяют обеспечить достаточную прочность влажных и сухих гранул [18]. Содержание гуминовых кислот более 15 % и битумов более 3-4 % повышает ингибирующие и консолидирующие способности торфяных связующих. Наблюдается улучшение реологических и структурно-механических свойств смеси. Структурообразование и плотность в свою очередь зависят от степени механической переработки материала и технологических параметров процессов формирования и сушки, оказывают существенное влияние на прочность топливных гранул. В табл.2 показаны параметры цилиндрических гранул.



Рис.3. Экспериментальные угле-торфяные гранулы (влажность 25%)

Таблица 2

Параметры цилиндрических композитных гранул

Объемное соотношение уголь:торф	Среднее значение (влажные гранулы)					Среднее значение (сухие гранулы)					
	Диаметр, мм	Длина, мм	Объем, м ³ ·10 ⁻⁶	Влажность, %	Масса, г	Диаметр, мм	Длина, мм	Масса, г	Объем, м ³ ·10 ⁻⁶	Плотность, кг/м ³	Усадка, %
2:1	16,0	25,0	5,026	34,4	6,14	15,5	24,0	4,18	4,54	922	9,73
1:1	16,0	25,0	5,026	49,7	7,24	14,9	22,8	3,23	3,98	812	20,81
1:2	16,0	25,0	5,026	60,5	8,14	14,3	20,3	2,48	3,26	761	35,07

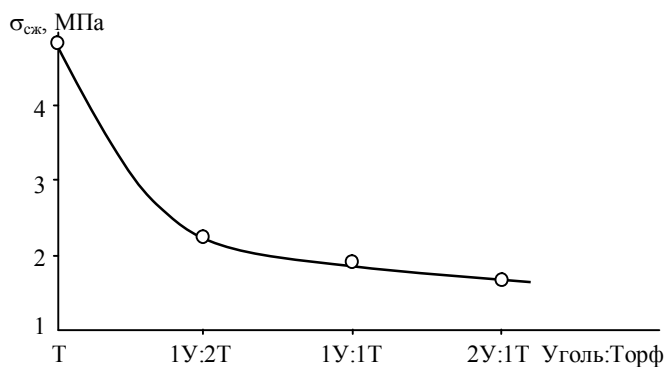


Рис. 4. Предел прочности на сжатие угольно-торфяных гранул

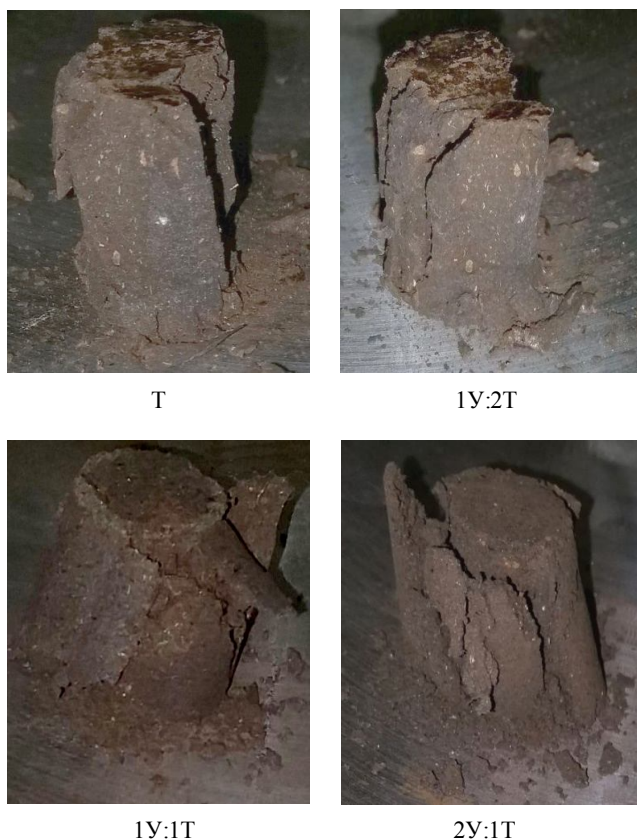


Рис. 5. Характер разрушения гранул при осевом сжатии

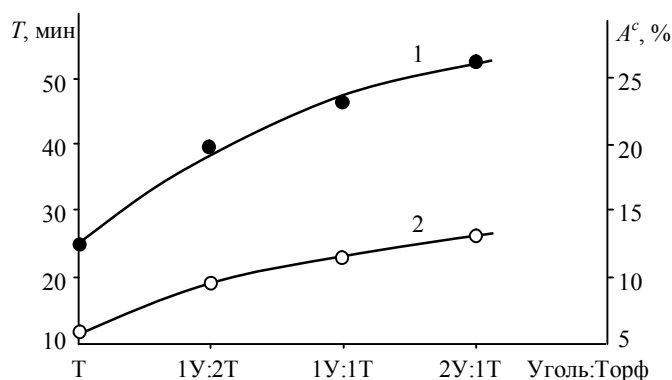


Рис. 6. Время сгорания гранул (1) и содержание золы после сгорания (2)

Органические функциональные компоненты торфа химически адсорбируются на поверхности угольных частиц, увеличивая прочность гранул. Комплекс тестов, показывающих характеристики гранул:

- Исследования показали, что угольно-торфяные гранулы обладают достаточной механической прочностью. В сухом состоянии предел прочности на сжатие составляет 1,15–1,63 МПа. Прочность гранул при сжатии уменьшается с увеличением угольной пыли в композиции (рис. 4, 5).

- Испытания на механическую прочность (крошимость) гранул проводилось методом десятикратного сбрасывания гранул с высоты 2 м на бетонный пол с оценкой крошимости гранул. Механическая прочность цилиндрических гранул составила 96,5 % [7]. Для торфяных пеллет механическая прочность находится в пределах 95 % [11].

Сжигание гранулированного топлива с образованием зольного остатка проводилось в лабораторной печи СНОЛ 7,2/1100 при температуре 800 °С. Совместное сжигание угольно-торфяной смеси отличается низкими скоростью золообразования и точкой плавления [12]. Составы золы вообще подобны, но торф содержит относительно более низкое количество SiO_2 и Al_2O_3 и более высокие концентрации CaO и MgO [12]. Скорость золообразования при сжигании угля и торфа понижается с увеличением доли торфа (рис. 6). Это может привести к пониженным требованиям к золоудалению.

Прямое сжигание угля и торфа в одном котле является наиболее простой и широко применяемой технологией совместного сжигания. При сжигании торфяного топлива в угольных котлах могут возникать некоторые технические проблемы в зависимости от типа котла. Прямое сжигание проводилось в котле с механической подачей топлива (рис. 7).

В котле с механической подачей топливо подается на подвижную колосниковую решетку, в то время как воздух проходит через постель топлива. Мелкие частицы топлива сгорают выше решетки, в то время как крупные частицы сгорают на решетке при перемещении топлива от задней до фронтальной части котла. Котлы с механической подачей топлива способны к сжиганию крупных частиц, но длиной менее 3 см; ограничены максимальной мощностью приблизительно 20 МВт и позволяют сжигать широкий спектр твердого топлива, включая уголь, древесину, отходы, торф. Котел может функционировать даже на довольно сыром топливе переменных размеров, но с ограничением по количеству пыли в топливе [16].

Закключение. Исследование было сосредоточено на оценке возможности утилизации угольной мелочи путем гранулирования с натуральным торфом. Топливные гранулы были подготовлены на основе угля и торфа в качестве основных компонентов. Комплекс исследований показал возможность получения гранулированных топливных составов методом экструзии. Результаты показывают, что лучший состав гранул и условия процесса гранулирования достигаются при соотношении угля и торфа 1:1 при достаточной стабильности получаемых гранул. Органические функциональные компоненты торфа химически адсорбируются на поверхности угольных частиц, увеличивая прочность гранул. Механическая прочность гранул снижается с увеличением в смеси угольной пыли, но позволяет увеличивать время горения топлива.

Гранулы, состоящие из двух видов топлива – угольная пыль и торф, обеспечивают горение в слое на наклонно-переталкивающей колосниковой решетке. Угольно-торфяные гранулы обладают достаточной механической прочностью при транспортировке топлива и механической подаче в котел.

Коммерциализация технологии гранулирования угольной мелочи должна доказать экономику процесса и потенциал сокращения эмиссии от сжигания угольно-торфяного топлива, чтобы оправдать продолжение исследований гранулирования топливного сырья с использованием торфа. Оборудование и технология жесткой экструзии позволяют производить гранулы, имеющие высокую прочность.

Проведенные предварительные исследования показали перспективу утилизации угольных отходов методом гранулирования с торфом. Дальнейшее исследование позволит проанализировать угольно-торфяные гранулы с оценкой их сгорания, эмиссии в атмосферу и сопротивления намоканию, определяемого как время, требуемое для разрушения топлива в водной среде.

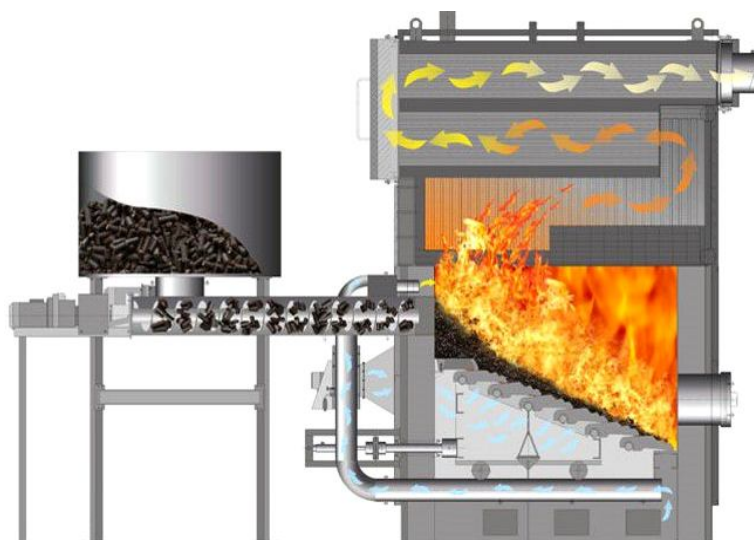


Рис. 7. Сжигание топлива на наклонно-переталкивающей колосниковой решетке

ЛИТЕРАТУРА

1. Требования к торфяному сырью для производства окускованного топлива / А.В.Михайлов, А.В.Большунов, Э.А.Кремчев, К.В.Епифанцев // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. № 4. С.59-63.
2. Biopact. Canadian researchers study co-firing of peat and biomass with coal. URL:<http://news.mongabay.com/bio-energy/2007/12/canadian-researchers-study-co-firingof.html> (дата обращения апрель 2016).
3. Briquette Binder Products. URL:<http://www.humicacidcn.com/PRODUCTS/ShowArticle.asp?ArticleID=71> (дата обращения апрель 2016).
4. Kelly John, Woodworth Robert, Namazian Mehdi, Miller George. Reconstitution of Beneficiated Coal Using the BioBinder process. Proceedings of Tenth Annual Coal Preparation, Utilization, and Environmental Control Contractors Conference. Pittsburgh, Pennsylvania. 1994. Vol.I, p.25-34.
5. Cooper M. et al. Research and Development for Storage, Transport and Handling of Coal-Based Fuels. Proceedings of the Sixth Annual Coal Preparation, Utilization and Environmental Control Contractors Conference. August 6-9, 1990, p.26-34.
6. Donald H. White, Pelletizing and briquetting of coal fines using binders produced by liquefaction of biomass. U.S. Patent 5916826 A. June 29. 1999.
7. Gholipour Zanjani N., Zarringhalam Moghaddam A., Dorosti S. Physical and chemical properties of coal briquettes from biomass-bituminous blends. Petroleum & Coal. 2014. 56(2), p.188-195.
8. Hupa M. Interaction of fuels in co-firing in FBC. Fuel; 2005. 84, p.1312-1319.
9. Kelly John, Miller George, Namazian Mehdi. A Low Cost and High Quality Solid Fuel From Biomass and Coal Fines. Final Report DOE Contract No. DE-AC26-99FT40157. July 2001. URL:<http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/795777> (дата обращения апрель 2016).
10. Orjala M., Ingalsuo R. Sulphur dioxide reduction in co-firing of peat and wood in fluidized bed boilers. 5th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment. 1999. 12(15), p.685-689.
11. Quality guidelines for fuel peat: fuel classification and quality assurance, sampling and analysis of properties. NT Envir. 009, Nordic Innovation Centre, Approved 2005-11, p.24.
12. Shao Yuanyuan. Investigation of Ash Deposition During Co-Firing Biomass/Peat with Coal in a Pilot-Scale Fluidized-Bed Reactor. Electronic Thesis and Dissertation Repository. 2011, p.108.



13. *Sudol S.* Peat Fuel – A Clean Solution to Northwestern Ontario's Energy Crisis. INORD Commentary. <http://inord.laurentian.ca/commentaries.htm>. (дата обращения апрель 2016).
14. *Telford P.G.* Peat fuel – a sustainable bioenergy resource. IASTED International Conference Environmental Management and Engineering (EME 2009). Banff, Canada, July 7-8. 2009, p.6-10.
15. *Theis M., Skrifvars B.J., Hupa M., Tran H.* Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels. Part 1. Deposition rates. *Fuel*. 2006. 85(7-8), p.1125-1130.
16. *Van Loo S, Koppejan J.* Handbook of biomass combustion and co-firing. London, UK, Earthscan, 2008, p.442.
17. *Woodworth R., Kelly J., Namazian M., Miller G.* Biobinder process for reconstitution of fine coal. URL: http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/96/96jpfs/jpfs_pdf/biofuel.pdf (дата обращения апрель 2016).
18. You-lian Zhou, Yuan-bo Zhang, Bing-bing Liu, Guang-hui Li, Tao Jiang. Effect of modified humic acid binder on pelletisation of specularite concentrates. *Journal of Central South University*. April 2015. Vol.22. Is.4, p.1247-1255.

Автор А.В.Михайлов, д-р. техн. наук, профессор, ers68@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).
Статья принята к публикации 25.05.2016.



УДК 622.014.1: 622.831

ТЕХНОЛОГИЯ ДОБЫЧИ ГАЗООБРАЗНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОЙ ПОДЗЕМНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ И ДЕГАЗАЦИИ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ

А.Н.ШАБАРОВ, С.В.ЦИРЕЛЬ, Е.В.ГОНЧАРОВ, В.В.ЗУБКОВ

Санкт-Петербургский горный университет, Россия

В статье рассматривается комплексная технология (разработанная и запатентованная авторами) отработки углеметановых месторождений, совмещающая подземную газификацию нижних пластов угля в свите удароопасных газообильных пластов, извлечение угольного метана и механизированную добычу угля. Первым этапом технологии является добыча газообразного топлива, позволяющая извлечь до 15-20 % суммарной энергии свиты угольных пластов. Для выбора мест бурения скважин используется геодинамическое районирование.

Применение предлагаемой технологии позволяет одновременно решить ряд задач, прежде всего это получение газообразного топлива из свиты угольных пластов без ведения горных работ при сохранении основных пластов в свите и их подготовке к отработке (разгрузка, дегазация).

На первом этапе углеметановое месторождение выступает как газовое, причем газ имеет два источника – извлеченный метан (включая связанный – абсорбированный и адсорбированный) и продукты неполного сгорания маломощных пластов и пропластков в свите. Второй этап – это глубокая дегазация и разгрузка угольных пластов, резко снижающие риски взрывов метанов, выбросов и горных ударов и повышающие производительность механизированной добычи угля. На втором этапе производится добыча угля длинными столбами с учетом проведенных ранее дегазации и разгрузки, а также сведений о геодинамическом строении углепородного массива.

Ключевые слова: свита угольных пластов, газификация, комплексная технология, дегазация, геодинамическое районирование, метан.

Как цитировать эту статью: Технология добычи газообразного топлива на основе комплексной подземной газификации и дегазации угольных пластов / А.Н.Шабаров, С.В.Цирель, Е.В.Гончаров, В.В.Зубков // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.545-550. DOI 10.18454/PMI.2016.4.545

Введение. В настоящее время в мире развернулась широкая дискуссия о будущем угольной промышленности. Множество экспертов, ссылаясь на то, что на джоуль произведенной энергии при сжигании вырабатывается в 1,5 раза больше CO₂ и других парниковых газов, чем у природного газа и нефтепродуктов, а также большой объем пыли, предлагают снизить потребление угля, как в пользу возобновляемых «экологически чистых» источников энергии (ветер, солнечный свет, растительные топлива и др.), так и в пользу углеводородов, особенно природного газа. Эта идея находит отклик не только в западных странах, в наибольшей степени озабоченных экологическими проблемами, но также и в Китае, где огромной объем добычи и потребления ископаемого угля (1/2 мирового производства) ведет к образованию плотного смога и общему ухудшению экологической обстановки. Еще небольшие по величине, но уже широко обсуждаемые сокращения добычи угля в Китае и США на фоне вялого роста мировой экономики и общего падения цен на сырьевые товары, тянут вниз цены на уголь и, соответственно, приводят к сокращению рентабельности добычи.

Высокая метанообильность российских углей (особенно кузнецких) делает их потенциально перспективным сырьем для добычи газа. Теоретически Россия в этом отношении могла бы превзойти США, где извлечение угольного метана стабильно составляет 8-10 % общей добычи газа, однако преобладание абсорбированного и даже адсорбированного метана затрудняет дегазацию и превращает метан из ценного сырья в источник риска и фактор удорожания добычи [11, 13, 14].

Одним из путей выхода из сложившейся ситуации является использование подземной газификации, предложенной еще в 19 веке У.Симменсом, Д.Менделеевым и У.Рамсеем и широко практиковавшейся на различных угольных месторождениях СССР.

Впервые подземная газификация защитного пласта, предохраняющего от гео- и газодинамических явлений на других пластах, рассматривалась в работах [1-3], предложения по развитию метода внесены в работах [7-10] и других.

Методы исследования. В данной работе подземная газификация нижнего защитного пласта в свите рассматривается не только как метод разгрузки и снижения ударо- и выбросоопасности при отработке вышележащих пластов, но также метод резкой интенсификации дегазации вышележащих угольных пластов и добычи метана и наиболее полного извлечения энергии углеметановых месторождений, разделения отработки угольной свиты на две стадии – добыча газообразных продуктов и затем добыча разгруженного и дегазированного угля.

Комплексная технология, совмещающая подземную газификацию угля нижних пластов угля в свите удароопасных газообильных пластов с извлечением угольного метана одновременно решает целый ряд задач.

- Разгрузка рабочих пластов и снижение их удароопасности за счет выгорания защитного пласта.
- Повышение эффективности дегазации рабочих пластов за счет разгрузки.
- Повышение интенсивности десорбции метана на рабочих пластах за счет кондукционной и частично конвекционной передачи тепла через междупластье.
- Снижение прочности и удароопасности угля на рабочих пластах за счет пропускания через пласт продуктов горения (СО и особенно СО₂).
- Дегазация углесодержащих пластов и пропластков, находящихся в междупластии за счет их частичного выгорания в процессе газификации или ускоренной дегазации при сильном нагреве.
- Повышение теплотворной способности продуктов газификации за счет разбавления их метаном, получаемым при дегазации верхних пластов.
- Снижение выброса метана, имеющего больший парниковый эффект, чем углекислый газ.

Одно из основных возражений против использования подземной газификации (кстати говоря, аналогичное возражениям против добычи сланцевого газа и сланцевой нефти) состоит в возможности отравления грунтовых вод, водоемов и мест водозабора. При данной технологии этот риск снижается, так как газификация происходит на большой глубине, а основная масса воды из зоны горения откачивается шахтными системами дегазации и водоотлива, что позволяет произвести ее очистку.

Как показал опыт подземной газификации [7-9], технология наиболее эффективна на тех угольных пластах, которые удовлетворяют следующим условиям:

- пласт лежит на глубине от 30 до 800 м;
- пласт имеет значительную мощность, желательно не менее 5 м;
- зольность угля не превышает 45 %;
- участок пласта, подлежащий газификации, не имеет выраженных разрывных нарушений;
- высокая проницаемость пласта ($\geq 0,1-0,5$ мД).

Результаты исследований и их обсуждение. В рассматриваемом случае заведомо не выполнено второе условие, ибо мощные пласты рентабельнее отрабатывать по шахтной технологии, а в качестве защитных газифицируемых пластов предлагается использовать пласт относительно малой мощности (от 0,5-0,7 до 1,5-2 м). Также в ряде случаев может стать проблематичным и выполнение первого условия, так как нижний пласт свиты может залегать на больших глубинах, до 1 км и более. Особо сложно выполнить последнее условие, так как в условиях высоких вертикальных и горизонтальных напряжений глубокозалегающие удароопасные пласты имеют плотную структуру.

Поэтому становится особенно важным рациональный выбор участка, с которого начинается процесс газификации. Этот участок должен находиться в тектонически разгруженной зоне, обладать повышенной трещиноватостью, также желательны пониженная обводненность и повышенное содержание метана. Иными словами, газификация должна начинаться с участков, наиболее благоприятных для проведения дегазации при иной технологии отработки свиты.

Поиск тектонически разгруженных зон производится с помощью геодинамического районирования. Технология геодинамического районирования в первую очередь включает реконструкцию геолого-структурной модели массива в пределах горного отвода и окружающей его зоны, построенную на основании морфоструктурного анализа топографических карт и речной сети, а также с помощью формальных и неформальных методик дешифрирования космофотоснимков, на которых положение разломов выделяется наличием спрямленных участков рельефа и речной сети, полос (дуг), контрастных в цветовом отношении и т.д. Следующим этапом является согласование рисунков разломной сети, выстроенной различными методами, и получение блочной структуры, разделяющей изучаемый участок на блоки, контрастные в гипсометрическом отношении, в отношении плотности речной сети, направлений трещиноватости и др.

После построения блоковой структуры производится реконструкция напряженного состояния изучаемого участка с помощью различных программ численного моделирования НДС. Наибольшее распространение получили метод конечных элементов (FEM), метод конечных разностей (FDM), метод граничных элементов или граничных интегральных уравнений (BEM или ГИУ) и метод отдельных элементов (DEM).

На рис.1 показано применение метода ГИУ (программа BLOCKS2D [6]) для оценки напряженного состояния. Для моделирования картины распределения напряжений блоковой структуры рассматривалось плоское сечение, параллельное земной поверхности со следующим соотношением главных напряжений: $(\sigma_x/\rho gh) : (\sigma_z/\rho gh) = 2,0 : 1,2$ (σ_x – близширотное, σ_z – близмеридиональное направления). На рис.1 приведены результаты расчета напряжений σ_x и σ_z в пределах выделенной системы блоков,

вызванных наличием активных участков разломов (зеленым цветом выделен блок, ограничивающий площадь Талдинского участка).

Наиболее разгруженные зоны, на которых может быть начат процесс газификации, находятся вблизи пересечений разломов или зон их концентрации, что соответствует накопленной статистике о метанобиличности угольных месторождений.

Вариативность вариантов построения блоков структуры и ненадежность оценок характеристик приразломных зон, используемых в расчетах, не позволяют использовать данные геодинамического районирования без дополнительного контроля. Таким контрольным методом является газопробывание образцов угля, полученных при бурении разведочных скважин. Из-за существенных различий коллекторских свойств угля экспериментальные оценки метаносности даже на малых участках колеблются в широких пределах. В качестве примера приведем оценки для участка «Шурапский» Кемеровско-Крохалеvского каменноугольного месторождения. По данным разведочного бурения метаносность пласта Кемеровский колеблется от 2,2 до 22,7 м³/т, пласта Волковский – от 9,4 до 35,4 м³/т, пласта Подволковский – от 15,3 до 27,5 м³/т. Сопоставление результатов математического моделирования со статистическим анализом данных бурения дает возможность наиболее надежным образом выделить зоны пониженных напряжений и повышенной метаносности, подходящие для стартовых участков газификации.

Вторым этапом после выбора участка является бурение скважин, при данной технологии необходимы скважины трех типов (назначений) – дутьевые, газоотводящие, пробуренные в газифицируемый пласт, а также дегазационные, пробуренные в дегазуемый рабочий пласт (рис.2). В дальнейшем по мере продвижения процесса роль скважин меняется, поэтому каждая скважина на разных этапах выступает как дутьевая, дегазационная и газоотводящая. Как показал опыт подземной газификации, наиболее эффективно использование скважин сравнительно большого диаметра из-за необходимости создания соответствующей пропускной способности труб для подачи дутья и вывода газа. Для прицельного бурения скважин буровые станки предварительно оснащают приборами контроля, гироскопическими инклинометрами.

Третьим этапом является создание газопроницаемых каналов между дутьевыми и газоотводящими скважинами для подготовки подземного газогенератора, которое осуществляется несколькими методами:

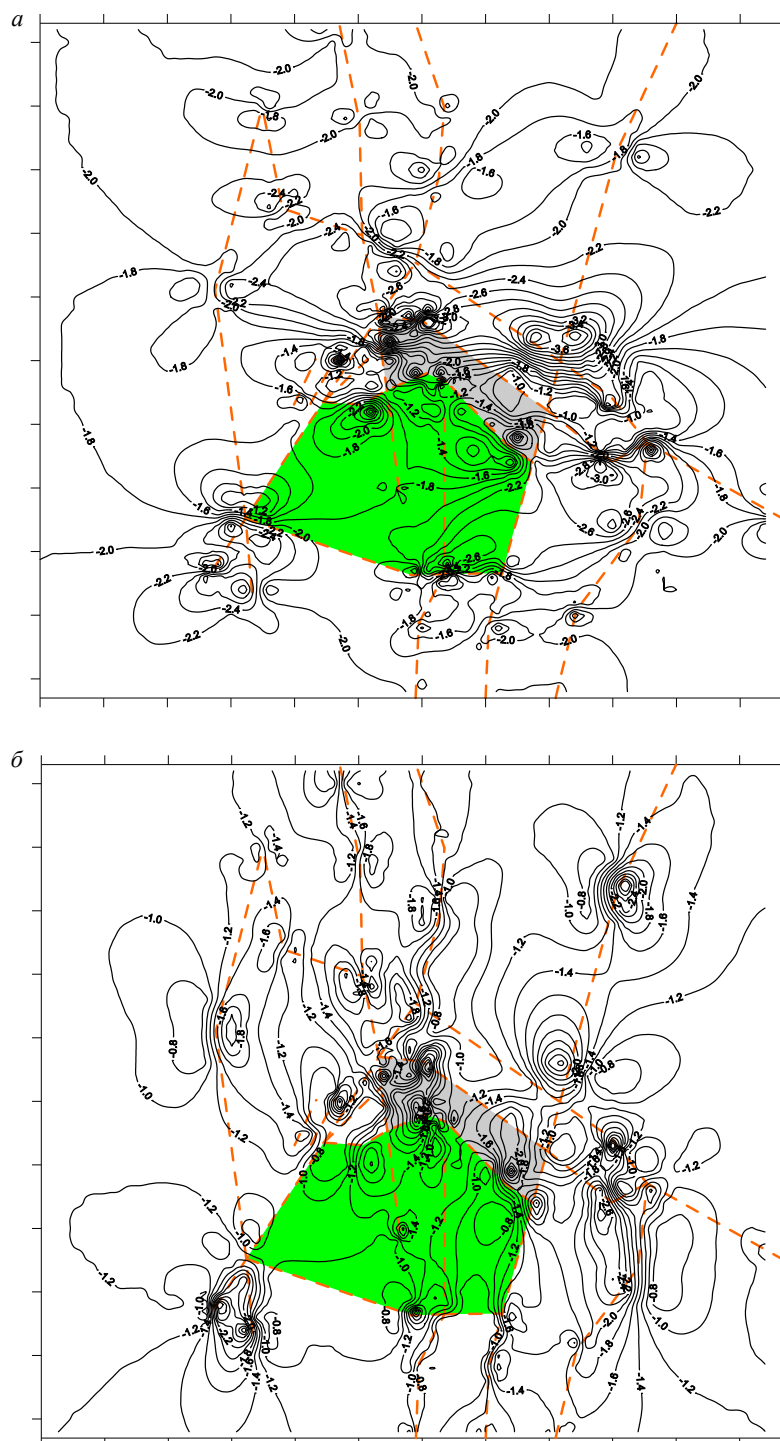


Рис. 1. Прогнозная карта напряженного состояния σ_x (а) и σ_z (б) блочного массива горных пород Талдинской площади Кузбасса

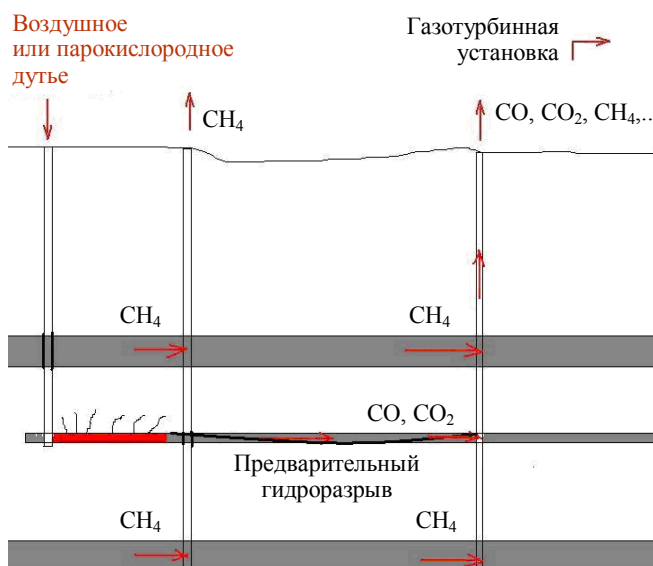


Рис.2. Дегазация с помощью подземной газификации одного из нижних маломощных пластов в свите

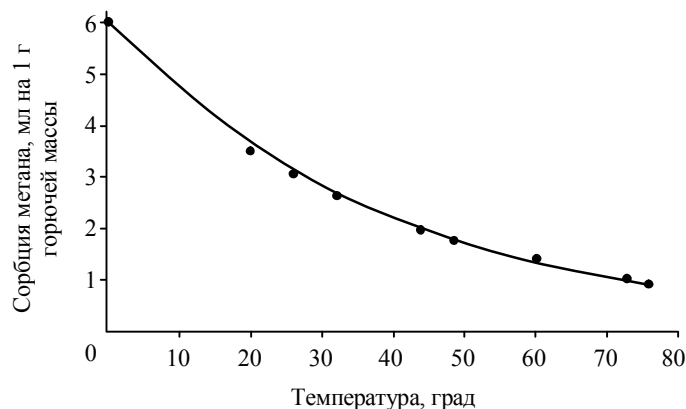


Рис.3. Зависимость сорбционной способности угля от температуры

– огневой фильтративной сбоек скважин;

– гидравлическим разрывом угольного пласта жидкостью или газом с последующей огневой проработкой щели, созданной в пласте (рис.2);

– бурением и последующей огневой проработкой наклонных и горизонтальных огневых каналов.

Применение того или иного метода определяется, прежде всего, конкретными горно-геологическими условиями и уточняется в процессе проектирования. При высоких водопритоках в зоны газификации существенно снижается температура в зоне влияния очага горения угля. Практический опыт показывает, что подземный генератор эффективен при водопритоках до $0,6 \text{ м}^3$ воды на 1 т газифицированного угля. Поэтому при повышенной обводненности газифицируемого пласта и(или) использовании гидроразрыва необходимо осушение участка газификации. Удаление воды из зоны розжига достигается непрерывным нагнетанием дутья при давлении, превышающем пластовое давление подземных вод.

Важным элементом разрабатываемой технологии является прогрев междупластья и рабочих пластов для повышения эффективности дегазации. Для предварительной оценки влияния нагрева на десорбцию метана можно использовать экспериментальный график, полученный И.Л.Эттингером [12] для углей Карагандинского бассейна (рис.3) и эмпирическую формулу Г.Д.Лидина:

$$x_p = 65,5 / \left[V^{0,146} (a/P + b) \exp \frac{0,02t}{0,993 + 0,007P} (1 + 0,31W) \right],$$

где x_p – сорбционная метаноемкость угля, $\text{м}^3/\text{т}$; V – выход летучих веществ на горючую массу, %; P – давление, атм; W – влажность, %; a и b – коэффициенты, зависящие от степени метаморфизма. Важно отметить, что зависимость сорбционной метаноемкости угля от температуры t является весьма общей и близкой для различных горно-геологических условий, причем влияние температуры более существенно, чем влияние давления (глубины залегания).

Для обеспечения максимальной передачи тепла необходимо, с одной стороны, иметь как можно более высокую температуру горения. С другой стороны, высокая скорость горения и откачки продуктов газификации приводит к снижению количества тепла, передаваемого вмещающим породам. С третьей стороны, при малой мощности междупластья существует опасность поджечь мощный рабочий пласт. Исходя из этого, предлагаются три варианта технологии подземной газификации.

1. При малой мощности междупластья (до $30\text{--}35 \text{ м}$, где m – мощность газифицируемого пласта) рекомендуется использовать воздушное дутье, дающее менее интенсивное горение. Также воздушное дутье может быть рекомендовано при малой глубине залегания газифицируемого пласта. В этом случае будут относительно низкие потери тепла и эффективное образование каналов газификации в пласте.

2. При больших мощностях междупластья риск поджога рабочего пласта становится несущественным, более важным условием становится его эффективный прогрев. В этом случае оптимальным является парокислородное дутье, обеспечивающее более высокие температуры горения (до $800\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$). В то же время интенсивность горения должна поддерживаться на минимальном уровне, обеспечивающем устойчивое протекание процесса.

3. При большой мощности междупластья прямой прогрев рабочего пласта с помощью теплопередачи становится медленным и малоэффективным. В этом случае получаемый газ может быть использован для дополнительного теплового воздействия на образовавшийся газовый коллектор через дегазационные скважины. С целью прогрева мощного пласта и интенсификации процесса дегазации периодически на одной или нескольких скважинах осуществляется переключение вывода продуктов горения с прямой подачи на газотурбинную установку на пропускание через пласт (рис.4). При этом продукты горения CO и особенно CO_2 способствуют снижению прочности угля и ускорению процесса десорбции метана [4].

При проведении газификации возможно снижение интенсивности процесса горения, прежде всего в зонах геологических нарушений, в том числе малоамплитудных разрывных и пликативных нарушений, пережимов, утонений, изменений кривизны пласта.

Предварительный прогноз местоположения таких участков осуществляется с геодинамического районирования и математического моделирования НДС массива с учетом данных разведочного бурения. Например (см. рис.1, 2) зона повышенных напряжений в широтном направлении ($\sigma_x/\rho gh > 2,0$) наблюдаются в северо-западной части блока, ограничивающем площадь Талдинского участка. Зоны повышенных напряжений в меридиональном направлении ($\sigma_z/\rho gh > 1,2$) расположены в углах блока, ограничивающего площадь Талдинского участка, а в центральной части блока наблюдается разгруженная зона. В целом результаты расчетов показывают, что наиболее нагруженным оказался блок (выделен на рис.1 серым цветом) над северной частью Талдинского участка, на это указывает и сейсмическая активность данного участка [5].

В этих зонах возможна интенсификация газификации с помощью обратного процесса – подачи части извлекаемого метана в очаг горения. Кроме того, для поддержания стабильности и управляемости процесса газификации авторами разработаны и испытаны в лабораторных и натурных условиях (ПГУ на Ангренской станции) технологические приемы, основанные на привнесении в зоны вероятного затухания жидких реагентов и продавливания их в угленосную толщу.

Контроль за контурами и объемами газификации осуществляется тремя способами:

- по объему газообразного продукта;
- по результатам наблюдений за деформацией поверхности;
- на основе отслеживания положения огневого забоя с применением электромагнитной съемки по методикам, разработанных авторами.

Состав получаемого газа и его теплотворная способность существенно зависят от применяемого дутья и свойств угля. В случае применения для нагнетания в газифицируемый угольный пласт воздушного дутья получается низкокалорийный газ с теплотворной способностью порядка 4-5 МДж/м³. Данный горючий газ пригоден для успешного использования в газотурбинных установках, электроэнергия от которых может быть использована для производства работ по бурению дегазационных скважин, работы компрессоров и насосов. В случае применения в технологии газификации угля парокислородного дутья получается среднекалорийный газ с теплотворной способностью до 10-13 МДж/м³. Совмещение процесса газификации с процессом дегазации рабочих пластов позволит получить среднекалорийный газ при воздушном дутье и высококалорийный (от 20 МДж/м³ и выше) – при парокислородном дутье.

Получаемый при подземной газификации энергетический газ для производства тепло- и электроэнергии также содержит ценное химическое сырье: смолу, фенол, гипосульфит, серу и т.д. Поэтому экономически целесообразно использовать химическое сырье из продуктов газификации, извлекаемых из конденсата, образующегося в процессе очистки и охлаждения газа, в том числе аммиака, фенолов, а также смол, которые могут быть выделены в виде товарной продукции. Содержание химических компонентов при подземной газификации на 1 м³ получаемого газа, г/м³: газовый конденсат – 140-150; аммиак – 2,0-2,5; бензольные углеводороды – 1,0-2,0; смола – 0,3-0,6; пиридиновые основания – 0,5-0,7; сероводород – 0,3; нафталин – 0,1-0,9; ацетилен – 0,003-0,1; синильная кислота – 0,007.

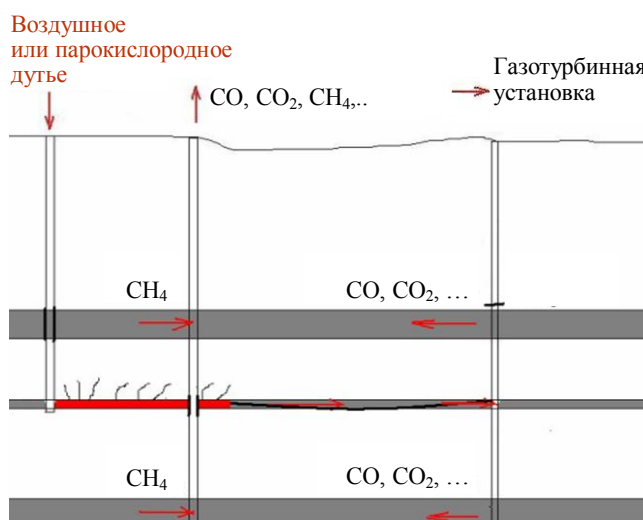


Рис.4. Периодическая интенсификация дегазации с помощью пропускания продуктов горения через пласт



Утилизация смолы в зависимости от экономических условий может проводиться в двух направлениях: общий осадок (механические примеси и тяжелые смолы – «фусы») с углем сжигается в котельных; общий осадок используется в производстве асфальта для дорожного строительства.

Опыт очистки получаемого газа показывает, что степень очистки конденсата от аммиака составляет около 98 % в виде аммиачной 25-процентной воды. После очистки конденсата от аммиака из сточных вод выделяют фенолы в виде фенолита натрия. Обесфеноленный конденсат выводится на биохимическую очистку, при этом степень извлечения фенола составляет около 90 % [7, 9].

Заключение. Разрабатываемая технология даст возможность отработки промышленных запасов каменного угля удароопасных газоносных свит и обеспечит комплексное использование энергетических и химических ресурсов углеметановых месторождений. Благодаря предлагаемой технологии возможна двухэтапная технология отработки углеметановых месторождений.

На первом этапе углеметановое месторождение выступает как газовое месторождение и разрабатывается без проходки горных выработок, причем газ имеет два источника – извлеченный метан (включая связанный – абсорбированный и адсорбированный) и продукты неполного сгорания мало-мощных пластов и пропластков в свите. Этот же этап является подготовкой к ведению второго этапа – глубокая дегазация и разгрузка угольных пластов, резко снижающие риски взрывов метанов, выбросов и горных ударов, должны и повысить производительность и безопасность механизированной добычи угля.

На втором этапе производится добыча угля длинными столбами с учетом проведенных ранее дегазации и разгрузки, а также сведений о геодинамическом строении углепородного массива, полученных при осуществлении работ на первом этапе.

Для свит большой мощности возможно разделение свиты на несколько секций по высоте и чередование работ первого и второго этапов отработки.

Таким образом, предложенный метод позволяет получать без ведения горных работ газообразное топливо из свиты угольных пластов, суммарно таким образом можно получить до 15-20 % энергии, содержащейся в угольной свите. При этом первый этап не только не ведет к разрушению основных пластов, а, наоборот, подготавливает их к отработке (разгрузка, дегазация), обеспечивая снижение удароопасности и метановой опасности при отработке на втором этапе пластов свиты традиционными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 1112128 СССР. Способ разработки газоносных угольных месторождений / И.М.Петухов, В.Н.Казак, Е.Г.Гончаров и др. Оpubл. 07.09.1984. Бюл. № 33.
2. А.с. 949201 СССР. Способ разгрузки и дегазации массива горных пород / В.П.Кузнецов, Е.В.Гончаров. Оpubл. 07.08.1982. Бюл. № 29.
3. Гончаров Е.В. Возможность применения подземной газификации для извлечения запасов угля из защитных пластов // Уголь Украины. 1990. № 2. С.20-21.
4. Джигрин А.В. Комбинированный способ отбойки угля скважинными зарядами с предварительным ослаблением угольного массива диоксидом углерода / А.В.Джигрин, Н.Ф.Ткаченко // Разрушение взрывом и необратимые деформации горных пород. М.: Изд-во ИГД им. Скопинского, 1997. С.110-117.
5. Екимов А.И. Особенности проявлений тектонической и сейсмической активности в Кузбассе / А.И.Екимов, С.В.Цирель // Записки Горного института. 2010. Т.188. С.79-81.
6. Зубков В.В. Программа расчета напряженного состояния системы упругих блоков, взаимодействующих на общих границах (BLOCKS2D) / В.В.Зубков, А.М.Линьков; РосАПО. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 960014 от 10.01. 1996.
7. Крейнин Е.В. Проблемы подземной газификации углей / Е.В.Крейнин, А.Ю.Зоря // Химия твердого топлива. 2009. № 4. С.22-26.
8. Лазаренко С.Н. Новый этап развития подземной газификации угля в России и в мире / С.Н.Лазаренко, П.В.Кравцов // ГИАБ. 2007. № 6. С.304-310.
9. Лазаренко С.Н. Применение модифицированной технологии подземной газификации угля для разработки высокогазоносных угольных месторождений / С.Н.Лазаренко, С.К.Тризно, П.В.Кравцов // ГИАБ. 2010. № 2. С.354-357.
10. Патент № 2122122 РФ. Способ разработки газоносных угольных пластов / В.К.Капралов, А.А.Кузнецов. Оpubл. 01.04.1999. Бюл. № 7.
11. Руководство по наилучшей практике эффективной дегазации источников метановыделения и утилизации метана на угольных шахтах / Европейская экономическая комиссия. Партнерство «Метан – на рынки». Серия публикаций ЕЭК по энергетике. № 31. ООН, Нью-Йорк, Женева, 2010. 107 с.
12. Эттингер И.Л. Газоёмкость ископаемых углей. М.: Недра, 1966. 224 с.
13. Coalbed Methane Extraction: Detailed Study Report. United States Environmental Protection Agency. December 2010. P.91.
14. Rice D. Coal bed Methane an untapped energy resource an environment concern. U.S. Geological Survey, Energy Resource Surveys Program. USGS Fact Sheet FS-019-97, 1992. P.19-97.

Авторы: А.Н.Шабаров, д-р техн. наук, проректор (директор) Научного центра геомеханики и проблем горного производства, post@spmi.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия), С.В.Цирель, д-р техн. наук, главный научный сотрудник, tsirel58@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия), Е.В.Гончаров, старший научный сотрудник, goncharovbox@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия), В.В.Зубков, д-р техн. наук, главный научный сотрудник, vzubkov@yahoo.com (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).

Статья принята к публикации 15.06.2016.



УДК 532.55:621.1.016

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ТЕЧЕНИЯ В ДОБЫЧНОЙ СКВАЖИНЕ НА МЕСТОРОЖДЕНИИ ПАРОГИДРОТЕРМ

А.Н.ШУЛЮПИН

Институт горного дела ДВО РАН, Хабаровск, Россия

Представлены теоретические основы для прогноза неустойчивости режима работы добычных скважин на месторождениях парогидротерм. Рассматриваемая тема приобретает актуальность в связи с новыми условиями развития геотермальной энергетики, которые требуют бережного использования фонда скважин. Рассмотрен механизм неустойчивости: повышение расхода увеличивает обеспечивающую движение силу, что вызывает еще большее повышение расхода. Увеличение силы происходит за счет снижения гравитационной составляющей, противодействующей движению, в результате снижения плотности пароводяной смеси. Показано, что в связи со спецификой развития такой неустойчивости в геотермальной скважине реакция забойного давления на изменение расхода не может эффективно влиять на устойчивость, а реакция устьевого давления может быть стабилизирующим фактором. Отмечены принципиальные недостатки ранее принятых представлений об устойчивости течения в пароводяных скважинах. Условием устойчивого течения рекомендуется считать положительное значение производной внутреннего забойного давления, определяемого как сумма устьевого и внутреннего перепада давления, по расходу.

Ключевые слова: пароводяное течение, устойчивость, геотермальная скважина, пласт.

Как цитировать эту статью: Шулюпин А.Н. Неустойчивость течения в добычной скважине на месторождении парогидротерм // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.551-555. DOI 10.18454/PMI.2016.4.551

Введение. Тепло Земли является одним из видов возобновляемых энергетических ресурсов, с которыми связывается решение мировой энергетической проблемы в будущем и стабильный рост объемов использования в настоящем [11, 14]. Современная геотермальная энергетика находится в состоянии перехода к бездотационному развитию [5]. Это обуславливает актуальность вопросов, связанных с повышением эффективности использования имеющихся технических ресурсов, включая фонд скважин, затраты на бурение которых составляют значительную долю в проектах.

В последние годы большое внимание стало уделяться вопросам стимулирования скважин, о чем свидетельствует появление множества публикаций на эту тему, таких как [10, 12, 16, 20] и т.д. Пока остается без должного внимания проблема устойчивости течения в пароводяных скважинах, являющихся основным поставщиком теплоносителя для геотермальных электростанций. Вместе с тем опытным путем найдены способы достижения устойчивой работы скважин, ранее считавшихся непригодными для эксплуатации [19]. Для совершенствования известных и создания новых способов необходимо изучение механизмов, обеспечивающих устойчивость течения в скважинах.

Теоретические представления об устойчивости течения в пароводяных скважинах изложены в работах В.А.Дрознина [1-3] и базируются на механизме обеспечения устойчивости, предложенном в работе В.М.Ентова [4]. Однако в [9] показано, что представления, допускающие возможность устойчивого течения с двумя различными расходами при одинаковых условиях на устье, имеют расхождение с практическими данными. Таким образом, необходимо создать теорию устойчивости пароводяного течения в геотермальной скважине, не противоречащую имеющимся опытным данным.

Теоретические основы устойчивого течения в пароводяной скважине. Для понимания процессов, приводящих к возникновению и развитию неустойчивости, рассмотрим движение некоторого элемента, находящегося в канале между сечениями, расположенными на расстоянии Δz друг от друга. Используя второй закон Ньютона для данного элемента, запишем уравнение движения в проекциях на ось z :

$$\frac{\partial j}{\partial t} = \frac{p_1}{\Delta z} - \frac{p_2}{\Delta z} - f_f - f_c - f_g, \quad (1)$$

где j – удельный массовый расход; p_1 и p_2 – внешнее давление соответственно на нижнее и верхнее сечение элемента; f_f – отнесенная к объему сила внутреннего трения; f_c – отнесенная к объему сила инерции, связанная с конвективным ускорением; f_g – отнесенная к объему гравитационная сила.

Левая часть уравнения (1) характеризует нестационарную часть изменения импульса, правая часть выражает сумму сил, действующих на элемент. Если возмущение в виде увеличения импульса (или удельного массового расхода) увеличивает правую часть данного уравнения, то повышается суммарная сила, вызывающая увеличение импульса. Таким образом, увеличение импульса вызовет увеличение движущей силы, которая, в свою очередь, будет увеличивать импульс. Следовательно, такое возмущение нарушит устойчивость потока. Если увеличение расхода снижает суммарную силу,

что можно трактовать как увеличение сил, препятствующих увеличению импульса, то такое возмущение не будет иметь развития.

Формализуя описанный механизм, определим условие устойчивости как отрицательное значение частной производной правой части уравнения (1) по расходу. Выразив сумму сил ($f_f + f_c + f_g$) = $= \Delta p_{int}/\Delta z$, где Δp_{int} – внутренний перепад давления (или сумма перепадов давления на трение, конвективное ускорение и гравитацию), запишем условие устойчивости

$$\frac{\partial \Delta p_{int}}{\partial j} > \frac{\partial}{\partial j}(p_1 - p_2). \quad (2)$$

Обычно скважина представляется вертикальной трубой, реже она имеет сложную геометрию с вертикальной верхней частью и наклонной нижней частью. Рассмотрим устойчивость для скважины в целом, когда длина рассматриваемого элемента Δz равна длине скважины. Тогда p_1 – давление на забое, p_2 – давление на устье, причем в (2) эти параметры считаются внешними, т.е. они определяются условиями течения в питающем скважину пласте и в системе транспортировки теплоносителя от устья. В реальных условиях правая часть условия (2) для всей скважины всегда меньше нуля. Нарушение условия (2) возможно при отрицательном значении левой части.

Была проанализирована зависимость внутреннего перепада давления от расхода для типичной добычной скважины Паужетского месторождения парогидротерм, Камчатка (рис.1). Внутренний перепад рассчитывался по модели WELL-4 [7]. На рисунке также показана зависимость от расхода для внешнего перепада ($\Delta p_{ext} = p_1 - p_2$) при постоянном p_2 и линейной зависимости p_1 . При этом устьевое давление определяется давлением в магистральном трубопроводе и практически не зависит от расхода. Зависимость p_1 соответствует стационарному притоку из пласта (наклон линии и положение начальной точки соответствуют типичным для данного месторождения условиям). Рабочая точка находится на пересечении линий. Точка 2 соответствует, а точка 1 не соответствует условию (2).

Влияние силы трения и инерции за счет конвективного ускорения с увеличением расхода возрастает. С ростом расхода усиливается перемешивание фаз, что снижает отношение их средних скоростей и плотность смеси, понижается и сила тяжести. Экспериментально доказано, что при малых расходах средние скорости пара и воды могут иметь даже различные направления [17]. Следовательно, нарушение условия (2) может проявляться при малом влиянии трения и ускорения. В данном случае для проявления неустойчивости определяющей является гравитационная сила, а усиливающим фактором – фазовый переход при декомпрессии, дополнительно снижающий плотность смеси. Этот случай можно классифицировать как гравитационную неустойчивость.

Соотношение (2) совпадает с условием, относящимся к классу неустойчивости Лединегга [13, 18]. Однако рассматриваемое явление трудно отнести к указанному классу. Во-первых, традиционно неустойчивость Лединегга связана с особенностью трения и фазовым переходом, вызванным тепловым потоком на стенке канала [13]. В нашем случае ни трение, ни тепловой поток на стенке не являются определяющими факторами. Во-вторых, характерным признаком для неустойчивости Лединегга является N-образный вид зависимости внутреннего перепада от расхода [18]. В нашем случае эта зависимость имеет V-образный вид (рис.1). Общность формального выражения условий устойчивости отражает общность механизма развития неустойчивости: увеличение (или снижение) импульса приводит к увеличению (или снижению) силы, которая вызывает еще большее увеличение (или снижение) импульса, и т.д.

Учитывая, что правая часть соотношения (2) для геотермальной скважины всегда меньше нуля, достаточным условием устойчивости течения следует считать положительное значение левой части данного соотношения. Теоретически устойчивое течение возможно и при отрицательном значении левой части. Выполнение условия (2) за счет правой части требует достаточно быстрой внешней реакции забойного и устьевого давлений на изменение расхода, а это не всегда выполнимо.

Рассмотрим возможность сдерживания развития неустойчивости за счет реакции забойного давления. Флуктуации расхода, запускающие механизм неустойчивости, могут случаться как в крайних точках (устье и забой), так и внутри скважины. Ключевым фактором неустойчивости в нашем случае является снижение массы смеси, находящейся в скважине, при увеличении расхода. Флуктуации расхода на

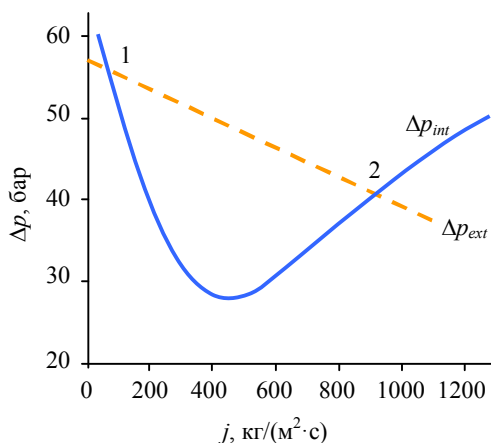


Рис.1. Зависимость внутреннего и внешнего перепадов давления от расхода для типовой скважины Паужетского месторождения парогидротерм

некотором участке внутри скважины при постоянстве расхода на забое и его равенстве расходу на устье не изменяют общей массы смеси в скважине. При наличии внутренней неустойчивости такие флуктуации формируют подобные описанным в работе [6] цуги, отличающиеся параметрами потока, которые препятствуют дальнейшему развитию неустойчивости. Но эти процессы не влияют на устойчивость течения в скважине в целом. Увеличение расхода на забое приведет к увеличению массы смеси в скважине. Только увеличение расхода на устье способно снизить общую массу смеси и запустить механизм гравитационной неустойчивости.

Флуктуации расхода на устье изменяют массу смеси в скважине. Появляются предпосылки для развития неустойчивости вверх по потоку (вниз скважины). Заметим, что скорость распространения возмущений в пароводяной среде существенно ниже аналогичной скорости не только в воде, но и в паре. Для того чтобы реакция забойного давления могла повлиять на развитие неустойчивости, возмущение от устья должно дойти до забоя. Глубина геотермальных скважин часто превосходит 2000 м. Существует интервал времени порядка десятков секунд, в котором развитие неустойчивости будет автомодельным относительно условий на забое. Таким образом, реакцию забойного давления на изменение расхода не следует рассматривать как фактор, способный обеспечить устойчивость течения.

Иная ситуация с устьевым давлением. В соответствии с рассмотренным механизмом, наличие барьера для развития неустойчивости в верхней части скважины способно обеспечить устойчивость течения. При этом необходимую быстроту реакции устьевого давления на изменение расхода технически несложно обеспечить, например, создавая гидравлические сопротивления в системе транспортировки смеси от скважины в непосредственной близости от устья. Следовательно, на практике условие устойчивости течения в пароводяной геотермальной скважине следует использовать в виде

$$\frac{\partial \Delta p_{\text{int}}}{\partial j} + \frac{\partial p_2}{\partial j} > 0. \quad (3)$$

Условие (3) не предполагает влияние на устойчивость производной забойного давления. При этом забойное давление определяется как характеристика внешней силы, т.е. оно определяется условиями в питающем пласте. Однако практически забойное давление можно определить и как внутренний параметр для скважины, оно является суммой устьевого и внутреннего перепада давления. В таком контексте в правой части условия (3) находится производная именно забойного давления, точнее внутреннего забойного давления. Следовательно, условие устойчивости можно определить как наличие положительного значения производной внутреннего забойного давления по расходу.

Обсуждение основ устойчивого течения в пароводяной скважине. Заметим, что используемый в настоящей работе подход, когда выполнение условия (2) считается необходимым (но недостаточным), противоречит доминирующим многие годы представлениям об устойчивости, развитым в работах В.М.Ентова [4] и В.А.Дроздина [3]. В частности, ранее считалось возможным устойчивое состояние, когда условие (2) не соблюдается, а именно, когда обе части отрицательны и модуль левой части больше модуля правой части (точка 1 на рис.1). Поводом к принятию этого решения послужило желание объяснить инверсию графиков производительности, выражающих зависимость расхода от устьевого давления.

Инверсия графиков производительности наблюдается не у всех скважин и не на всех месторождениях, поэтому не всеми принимается как достоверное явление. Например, у всех продуктивных скважин Мутновского месторождения (Камчатка, Россия) наблюдается монотонный рост расхода при снижении устьевого давления [8]. Как отмечено в [15], типичный график производительности не имеет инверсии. Однако явление инверсии все же существует. В 2013 г. автором были испытаны скважины Паужетского месторождения, снабжающие теплоносителем Паужетскую геотермальную электростанцию. Целью испытания было определение участка графика производительности в области рабочего устьевого давления. В дальнейшем эти данные использовались для оценки изменения расхода скважин в случае модификации системы транспортировки теплоносителя, т.е. не ставилась задача обнаружить инверсию. Тем не менее, в трех случаях, когда давление инверсии оказывалось близким к рабочему давлению, инверсия обнаруживалась. Графики производительности трех этих скважин представлены на рис.2. Возможно, другие скважины также имеют инверсию графиков произ-

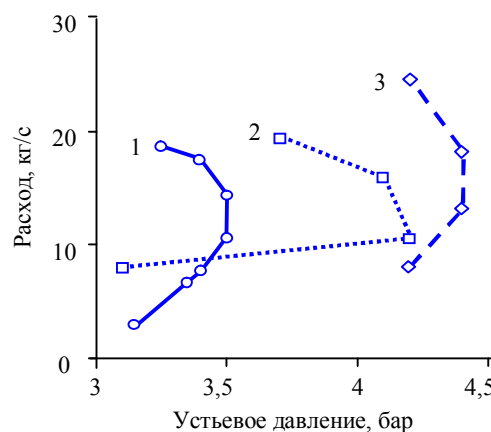


Рис.2. Графики производительности скважин Паужетского месторождения
1 — скв.108; 2 — скв.120; 3 — скв.123

водительности, но они не были испытаны при соответствующих устьевых давлениях и расходах. Отметим, что, вопреки ожиданиям, принципиальных изменений в характере колебаний расхода и давления вблизи точки инверсии не наблюдалось.

При инверсии одному значению устьевого давления могут соответствовать два значения расхода. Самым простым объяснением этого факта представляется допущение устойчивого течения как в точке 2, так и в точке 1 на рис. 1, используемое в теоретических представлениях В.М.Ентова и В.А.Дроздина. В их работах переоценивалась роль динамики забойного давления и совсем не учитывалась реакция устьевого давления. Как показано в [9], опираясь на эти представления, невозможно адекватно объяснить все особенности взаимосвязи устьевого давления и расхода. Однако учет реакции устьевого давления позволяет адекватно интерпретировать все типы графиков производительности, включая графики с инверсией, допуская лишь одно возможное значение расхода для заданных условий на устье, соответствующее точке 2 на рис.1. При одинаковом устьевом давлении и различных расходах условия должны отличаться зависимостью устьевого давления от расхода.

Если рассматривать устойчивость течения на локальных участках как возможность сохранения внешних давлений, то соответствующее условие будет формализовываться как положительное значение правой части (2), или в безразмерном виде

$$a > 0, \quad (4)$$

где a – безразмерный параметр внутренней устойчивости,

$$a = \frac{j}{(\partial p / \partial z)} \frac{\partial}{\partial j} \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right).$$

В реальных условиях выполнение условия (4) на всех участках скважины проблематично. Если начало кипения находится в пласте, то это условие нарушится на участке питания, где расход меняется от рабочего значения на верхней границе до нуля на нижней границе. В реальных скважинах протяженность участка питания составляет десятки метров, иногда превосходя сотню метров [7]. Если уровень начала кипения находится внутри скважины, то несоответствие этому условию возможно при малом паросодержании, когда влияние трения и конвективного ускорения мало.

Для примера рассмотрим распределение внутренней устойчивости по глубине типичной скважины Паужетского месторождения парогидротерм с типичными условиями питания, т.е. условия работы скважины соответствуют точке 2 на рис.1. Распределение параметра внутренней устойчивости

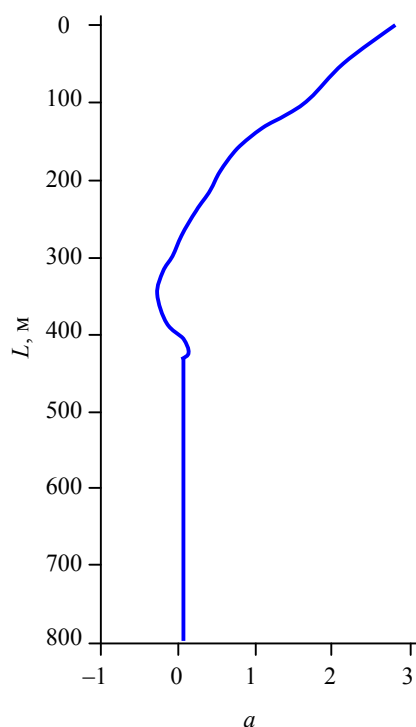


Рис.3. Распределение параметра внутренней устойчивости a по глубине L типичной скважины Паужетского месторождения

по глубине скважины, рассчитанное по модели WELL-4, представлено на рис.3. Начало кипения располагается в скважине на глубине 434 м. Рисунок показывает, что в интервале глубины от 280 до 400 м параметр $a < 0$, т.е. течение имеет внутреннюю неустойчивость.

Для поддержания устойчивости течения в некотором элементе скважины, находящемся внутри указанного интервала, требуется соответствующая реакция внешнего давления на этот элемент. Причем задержка реакции должна быть меньше характерного времени развития неустойчивости. Но если рассматриваемый элемент окружен такими же неустойчивыми элементами, внутренняя неустойчивость в нем получит возможность для развития. Следовательно, в скважине всегда присутствует область, в которой имеются локальные условия для развития неустойчивости течения. В лучшем случае эта неустойчивость проявляется колебаниями параметров на устье, не препятствующими эксплуатации скважины. Такие колебания, считающиеся природным качеством пароводяной скважины, имеют значение для развития неустойчивости. Рассматриваемый тип неустойчивости развивается от устья к забою. Если на устье не будет условий для развития, неустойчивость не появится даже в случае несоответствия условию (3) для скважины в целом. Колебания параметров способствуют появлению необходимых условий на устье. В случае удовлетворения условия (3) для пароводяной геотермальной скважины в целом колебания не будут развиваться в общую неустойчивость течения.



Закключение. Главным выводом настоящей работы является утверждение о том, что для пароводяной геотермальной скважины в целом (не на локальных участках) условием устойчивого течения следует считать положительное значение производной внутреннего забойного давления, определяемого как сумма устьевого и внутреннего перепада давления, по расходу, условие (3).

Благодарность. Автор благодарит В.А.Дрознина и И.И.Черневу за обсуждение вопросов устойчивости течения в пароводяных геотермальных скважинах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-05-00398 а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дрознин В.А. Гидродинамика пароводяных скважин // Вулканизм и глубины Земли. М.: Наука, 1971. С.262-265.
2. Дрознин В.А. О природе гейзерного режима // Гидротермальный процесс в областях тектоно-магматической активности. М.: Наука, 1971. С.96-103.
3. Дрознин В.А. Физическая модель вулканического процесса. М.: Наука, 1980. 92 с.
4. Ентов В.М. О нестационарных процессах при фонтанировании скважин // Известия АН СССР. Сер. Механика и машиностроение. 1964. № 2. С.31-40.
5. Колесников Д.В. Проблемы эксплуатации ГеоЭС Камчатки / Д.В.Колесников, А.А.Любин, А.Н.Шулюпин // Электрические станции. 2015. № 4. С.16-19. DOI: 10.1007/s10749-015-0601-7.
6. Озеров А.Ю. Механизм базальтовых взрывов (Экспериментальное моделирование) // Вулканология и сейсмология. 2010. № 5. С. 3-19. DOI: 10.1134/S0742046310050015.
7. Шулюпин А.Н. Пароводяное течение в геотермальной скважине / А.Н.Шулюпин, А.А.Чермошнцева // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т.22. № 4. С.493-499. DOI: 10.1134/S0869864315040083.
8. Шулюпин А.Н. Специфика гидравлического расчета транспортировки пароводяного теплоносителя на геотермальных месторождениях // Вулканология и сейсмология. 2013. № 3. С.15-24. DOI: 10.1134/S0742046313030068.
9. Шулюпин А.Н. Устойчивость режима работы добычной скважины на месторождении парогидротерм // Записки Горного института. 2015. Т.215. С.57-64.
10. An overview of a high energy stimulation technique for geothermal applications / M.C.Grubelich, D.King, S.Knudsen, D.Blankenship, S.Bane, P.Venkatesh // Proceedings, World Geothermal Congress, 2015. Melbourne, Australia. N 31070. 6 p.
11. Bertani R. Geothermal power generation in the world 2010-2014 update report // Geothermics. 2016. Vol.60. P.31-43. DOI: 10.1016/j.geothermics.2015.11.003.
12. Experimental thermal stimulation of the Rotokawa Andesite / P.Siratovich, J.Cole, M.Heap, M.Villeneuve, T.Reuschle, K.Swanson, B.Kennedy, D.Gravley, Y.Lavallee // Proceedings, World Geothermal Congress, 2015. Melbourne, Australia. N 22044. 6 p.
13. Ledinegg M. Instability in Flow during Natural and Forced Circulation // Die-Warme. 1938. Vol.61. №48. P.891-898.
14. Lund J.W. Direct utilization of geothermal energy 2015 worldwide review / J.W.Lund, T.L.Boyd // Geothermics. 2016. Vol.60. P.66-93. DOI: 10.1016/j.geothermics.2015.11.004.
15. March A. Modelling a geothermal steam fields to evaluate well capacities and assist operational decisions // Proceedings, World Geothermal Congress, 2015. Melbourne, Australia. N 25008. 9 p.
16. On M.D.G. Evaluation of hydraulic stimulation-induced permeability enhancement / M.D.G.On, R.P.Andrino // Proceedings, World Geothermal Congress, 2015. Melbourne, Australia. N 22094. 8 p.
17. Pashkevich R.I. Film condensation in a large diameter tube with upward steam flow / R.I.Pashkevich, P.V.Murativ // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2015. Vol.81. P.804-810. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.11.001
18. Ruspini L.C. Two-phase flow instabilities: A review / L.C.Ruspini, C.P.Marcel, A.Clausse // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2014. Vol.71. P.521-548. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.047.
19. Shulyupin A.N. Some methods for reducing of steam deficit at geothermal power plants exploitation: Experience of Kamchatka (Russia) / A.N.Shulyupin, I.I.Chernev // Geothermal Energy. 2015. Vol.3. N 23, p.1-11. DOI: 10.1186/s40517-015-0042-4.
20. Well Stimulation Techniques Applied at the Salak Geothermal Field / R.G.Pasikki, F.Libert, K.Yoshioka, R.Leonard // Proceedings of the World Geothermal Congress, 2010. Bali, Indonesia. N 2274. 11 p.

Автор А.Н.Шулюпин, д-р техн. наук, заместитель директора, ans714@mail.ru (Институт горного дела ДВО РАН, Хабаровск, Россия).

Статья принята к публикации 25.03.2016.



Нефтегазовое дело

УДК 622.279.3+622.276.72

ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ МАЛЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (на примере газоконденсатных месторождений Северного Кавказа)

Р.А.ГАСУМОВ

ОАО «СевКавНИПИгаз», Ставрополь, Россия

Одним из важнейших направлений повышения производительности скважин в процессе добычи углеводородного сырья является борьба с солеобразованием и солеотложением. Особую актуальность решение проблемы приобретает при разработке месторождений, находящихся на заключительной стадии эксплуатации и в сложных горно-геологических условиях, сопровождающихся выпадением солей в призабойной зоне пласта, подземном и наземном оборудовании, провоцирующих снижение производительности добывающих скважин и приводящих к внеплановым ремонтным работам.

Рассмотрены особенности разработки малых месторождений (на примере газоконденсатных месторождений Северного Кавказа), эксплуатирующихся в сложных горно-геологических условиях с наличием аномально высоких пластовых давлений, высоких температур, больших депрессий на пласт и поступлением минерализованных вод из водонасыщенных пластов.

Изучены процессы выпадения солей и тяжелых углеводородов на забое и в призабойной зоне пласта.

Результаты анализа проб воды из разных скважин показали, что поставщиком солей является попутная вода, основным осадкообразователем выступают продукты коррозии, что подтверждено результатами микроскопического исследования.

Приведена динамика выпадения солей в системе «забой – устье – сепаратор», установленная по результатам исследования продуктов реакций в призабойной зоне пласта.

Показано, что эффективность мер борьбы с отложением солей при добыче углеводородов зависит от комплексного подхода к решению проблемы и основным направлением должно быть их предупреждение.

Рассмотрены возможные пути предотвращения выпадения соединений железа в осадок при эксплуатации газоконденсатных скважин, предложен способ интенсификации притока газа.

Ключевые слова: малые газоконденсатные месторождения, солеобразование, солеотложения, кислые компоненты, попутная вода, продукты коррозии.

Как цитировать эту статью: Гасумов Р.А. Особенности разработки малых месторождений (на примере газоконденсатных месторождений Северного Кавказа) // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.556-563. DOI 10.18454/PMI.2016.4.556

Повышение степени извлечения газа, газового конденсата и нефти из недр – одна из важнейших проблем в области рациональной разработки малых месторождений углеводородов. Освоение малых месторождений Северного Кавказа имеет свои особенности, связанные со спецификой эксплуатации скважин и геолого-промысловыми условиями разрабатываемого объекта. Одной из проблем является солеобразование и солеотложение при эксплуатации газоконденсатных скважин.

Образование осадков, происходящее в эксплуатационных газоконденсатных скважинах малых месторождений, при транспортировке пластовых флюидов на дневную поверхность значительно осложняет и удорожает их добычу. Уменьшается сечение труб, увеличиваются потери давления, нарушается температурный режим, становится невозможным прохождение в скважину приборов и инструментов. Проблема солеобразования и солеотложения в промысловом оборудовании является общей для многих малых месторождений, особенно находящихся на заключительной стадии эксплуатации.

Отечественный и зарубежный опыт эксплуатации месторождений нефти и газа показывает, что солеотложения отмечаются на всех стадиях добычи, транспорта, переработки углеводородных флюидов [6-8, 13, 19, 21].

В мировой практике считается предпочтительным прогноз и предотвращение образования солей, чем борьба с солеотложением, когда оно уже произошло. Рассмотрим данную проблему на примере малых месторождений Северного Кавказа, а именно Кошехабльского газоконденсатного месторождения (ГКМ).

Возможными причинами снижения производительности эксплуатационных скважин Кошехабльского ГКМ является образование осадков в наземном и подземном промысловом оборудовании, возможно, на забое скважины и в призабойной зоне [5, 7, 11, 14-16].

Рассмотрим основные факторы, определяющие физико-химические процессы солеотложения.

- **Сложные геолого-промысловые условия залегания пласта:** аномально высокие пластовые давления; высокая температура; большие депрессии на пласт; выдавливание в призабойную зону пласта минерализованных вод из водонасыщенных пропластков.



При нарушении термодинамического равновесия на забое и в призабойной зоне пласта выпадают соли и тяжелые углеводороды.

• *Содержание в составе газа месторождений «кислых» компонентов:* сероводорода (до 2,0 % по объему); диоксида углерода (до 6,0 % по объему).

Высокая растворимость «кислых» компонентов в конденсационной воде (рН 5,1-5,9) создает условия для протекания электрохимической сероводородной и уголекислотной коррозии. Совместное присутствие сероводорода и диоксида углерода приводит к синергическому эффекту, увеличивая коррозионную активность примерно в 4 раза. Продуктом сероводородной коррозии является сульфид железа, выпадающий в осадок; уголекислотной – растворимый гидрокарбонат железа, переходящий в нерастворимый карбонат железа.

• *Наличие в продукции скважин тяжелого газоконденсата:* плотностью 0,84-0,85 г/см³; с содержанием смол, парафинов.

Нефтяные смолы – высокомолекулярные вещества темно-бурого цвета, коллоидно распределенные в углеводородах. При перегонке не переходят в дистилляты, остаются в неперегоняющемся остатке. Остаток после разгонки Кошехабльского газоконденсата составляет более 4 %.

Парафины хорошо растворяются в углеводородах при температурах выше 40 °С. Температура плавления парафинов зависит от их молекулярного веса и изменяется от 18 °С (низкомолекулярные) до 137 °С (высокомолекулярные). Парафины отложения представляют смесь нескольких углеводородов и поэтому не имеют четкой температуры плавления. Четкая кристаллизация парафинов отмечена в дистиллятах, где отсутствуют смолистые вещества, препятствующие кристаллизации парафинов.

В процессе подъема флюида в насосно-компрессорных трубах (НКТ) происходят фазовые превращения газового конденсата, выпадают смолы, парафины, которые осаждаются на стенках труб.

• *Воды, добываемые вместе с УВ, содержат в своем составе осадкообразующие ионы*, которые при нарушении термодинамического равновесия (снижение давления, температуры, несовместимость) переходят в состояние пресыщения и образуют нерастворимые соединения. Практически это все соли шестикомпонентной системы: CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄ – хорошо растворимые в воде; CaCO₃, CaSO₄·2H₂O, CaSO₄, BaSO₄ – малорастворимые образования.

• *Несовместимость ингибиторов коррозии с попутными водами.*

В табл.1-3 приведены составы газа и добываемой воды и характеристики газоконденсата. Рассмотрим изменение компонентов газового потока на примере отдельно взятой скважины.

Таблица 1

Состав газа скважины А газоконденсатного месторождения Северного Кавказа (интервал перфорации 5111-5064 м)

Параметр	Год эксплуатации			
	1-й	2-й	3-й	4-й
Условия отбора:				
$P_{сеп}$, кгс/см ²	19,6	22,6	23,4	29,07
$t_{сеп}$, °С	16	7	9	14
Состав газа, % по объему:				
Водород	0,00	0,00	0,00	0,00
Метан	90,63	90,45	89,77	90,16
Этан	2,01	1,89	2,28	2,26
Пропан	0,42	0,34	0,37	0,42
<i>i</i> -Бутан	0,08	0,27	0,08	0,08
<i>n</i> -Бутан	0,06	0,07	0,07	0,07
<i>i</i> -Пентан	0,03	0,03	0,03	0,03
<i>n</i> -Пентан	0,01	0,01	0,02	0,01
ΣiC_6	2,31	2,32	2,31	2,305
<i>n</i> C ₆	0,01	0,00	0,01	0,005
Гептан	0,00	0,00	0,00	0,00
Азот + редкие элементы	0,19	0,20	0,20	0,21
Двуокись углерода	6,47	6,64	7,08	6,70
Гелий	0,00	0,00	0,00	0,00
Сероводород	0,08	0,08	0,08	0,05
Относительная плотность по пикнометру	0,639	0,643	0,640	0,634



Таблица 2

Характеристика газоконденсата эксплуатационных скважин А (в числителе) и Б (в знаменателе) газоконденсатного месторождения Северного Кавказа

Условия отбора	Год эксплуатации				
	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й
Плотность, кг/м ³	0,842/0,8388	0,8285/0,8385	0,8378/0,8351	0,8375/0,8402	0,8381/0,8420
Температура, °С:					
начала кипения	100/95	85/100	100/99	94/102	110/99
отгона фракции:					
10 %	117/115	106/118	113/120	114/130	125/121
30 %	135/137	125/141	133/150	141/155	151/147
50 %	170/175	153/182	156/188	165/179	180/198
70 %	223/239	218/238	213/236	248/245	241/256
90 %	313/299	292/302	286/308	332/345	340/347
Выход, %	95,0/98,0	96,0/98,0	98,0/98,0	96,0/94,0	93,0/93,0
Остаток, %	4,0/1,0	3,0/1,0	1,0/1,0	3,0/5,0	6,0/6,0
Парафины:					
Содержание, % по массе		Не обнаружено			2,8/3,1
Температура плавления, °С					45,0/44,0

Примечания: 1. Интервал перфорации в скв.А равен 5111-5064 м, в скв.Б – 4992-5015 м. 2. Потери газоконденсата составляют 1 %.

Таблица 3

Состав воды газоконденсатного месторождения Северного Кавказа

Номер пробы	pH d_4^{20}	Массовая концентрация, мг/дм ³ ; мг-экв/дм ³ ; %-экв.							Содержание агрессивных компонентов, мг/дм ³
		Na ⁺ + K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Σ ионов	
1	4,2	639	160	Не обн.	141	2299	Отс.	3675	H ₂ S + HS ⁻ – 30,0; CO _{2арп} – 1 60,6; Fe ²⁺ – 435
		27,80	8,00		3,48	47,90		102,76	
	1,001	27,05	7,79		3,39	46,61		100,00	
2	5,1	377	64	20	699	13	73	1246	H ₂ S + HS ⁻ – 3,54; CO _{2арп} – 52,80; Fe ²⁺ – 103
		16,39	3,20	1,60	19,72	0,27	1,20	42,38	
	0,999	38,67	7,55	3,78	46,53	0,64	2,83	100,00	
3	5,3	127	56	15	300	13	49	560	H ₂ S + HS ⁻ – 59,87; CO _{2арп} – 140,80; Fe ²⁺ – 28
		5,54	2,80	1,20	8,47	0,27	0,80	19,08	
	0,998	29,03	14,68	6,29	44,39	1,42	4,19	100,00	
4	6,0	11	10	Не обн.	Не обн.	13	43	77	H ₂ S + HS ⁻ – не обн.; CO _{2арп} – 44,0; Fe ²⁺ – не обн.
		0,47	0,50			0,27	0,70	1,94	
	0,998	24,23	25,77			13,92	36,08	100,00	
5	7,9	580	128	34	Не обн.	1076	732	2550	H ₂ S + HS ⁻ – 73,95; CO _{2арп} – 16,0; Fe ²⁺ – не обн.
		25,23	6,40	2,80		22,43	12,00	68,86	
	1,001	36,64	9,29	4,07		32,57	17,43	100,00	

Примечание. Ион NH₄⁺ не обнаружен, ион CO₃²⁻ – отсутствует; d_4^{20} – плотность нефтепродуктов при 20 °С по отношению к плотности воды при 4 °С.

В составе газа (табл.1) снизилось содержание метана, идентифицированы тяжелые изомеры (ΣiC₆ 2,31 %), *n*-гексан, гептан, которых раньше в газе не было. Подобные изменения отмечены и в других скважинах.

В составе газоконденсата также отмечается тенденция к утяжелению. По результатам анализов газоконденсата (табл.2) 90 %-ная фракция отгоняется при температуре 340 °С (в предыдущие годы – при *t* < 300 °С), содержание парафинов – 2,8 % с температурой плавления 45 °С; до 6 % повысился остаток после разгонки газоконденсата.

При использовании этого конденсата в качестве основы для приготовления ингибитора коррозии происходит его вторичная дистилляция. При этом следует учесть, что в поверхностных условиях газоконденсат теряет легкие фракции, окисляется, обогащается смолами.

Одним из поставщиков солеотложений является попутная вода. Поскольку разработка оксфордской залежи Кошехабльского месторождения происходит без внедрения пластовых (законтурных) вод, вода, добываемая вместе с газом («попутная»), представляет собой смесь конденсационной и «выжатой» из неколлекторов за счет создания высоких депрессий. При нарушении термодинамического равновесия солеобразующие ионы переходят в состояние переизбытка и выпадают в осадок. Вода содержит также коррозионно-агрессивные компоненты.

В течение всех лет эксплуатации анализ попутных вод, отбираемых при газогидродинамических исследованиях из сепаратора индивидуального отбора, производился с целью контроля за обводнением залежи. Воды конденсационные, мало отражают какие-либо изменения, состав зависит от количества выпавшей в сепараторе влаги (табл.3). Однако кислый характер вод (pH 4,2-6,1) свидетельствует об их высокой коррозионной активности.

Результаты анализов проб воды, отобранных в разных точках скважины (табл.3, пробы 1-3), показывают, что их состав отличается. Наиболее информативными являются пробы, отобранные на устье скважины и перед входом в сепаратор индивидуального отбора.

Верхний слой пробы – газоконденсат коричневого цвета плотностью 0,8420 г/см³, 90 %-ная фракция отгоняется при $t = 347^\circ\text{C}$ (в предыдущие годы – $t = 302\div 308^\circ\text{C}$), от 1 до 6 % увеличился остаток после разгонки (см.табл.2).

Нижний слой пробы – вода светло-коричневого цвета, мутная, минерализация 2,6 г/дм³, содержит повышенные концентрации кальция, сульфатов, гидрокарбонатов, сероводорода (до 74 мг/дм³), железо не обнаружено (табл.3, проба 5). Возможно, это единственная информация о забойной воде. Используя ее и ранее полученные данные по скважине Б, можно проследить динамику изменения концентраций солеобразующих ионов в разных точках скважины (см. рисунок).

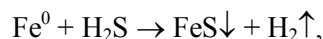
Прогноз образования солеотложений рассмотрен нами на примере попутной воды из скважин Кошехабльского ГKM (табл.3, проба 2). Вода, отобранная с устья, имеет pH 5,1, содержит агрессивные компоненты ($\text{CO}_{2\text{ агр}} = 53 \text{ мг/дм}^3$, $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- = 3,5 \text{ мг/дм}^3$).

Прогноз осаждения карбонатов кальция проведен расчетным путем по методике Стиффа – Девиса [10]. Согласно полученным результатам, индекс насыщения $\text{IS} = -2,5$, индекс стабильности $\text{IS}_t = 10,1$, вода оценивается как очень агрессивная, способная растворять CaCO_3 .

Процесс образования гипса в водных системах контролируется присутствием Ca^{2+} , SO_4^{2-} и других ионов и зависит от дефицита насыщения растворов CaSO_4 , который определен по расчетным формулам и номограммам [10]. Дефицит насыщения составил 21516 мг/дм³. Таким образом, в рассматриваемой системе образование карбоната и сульфата кальция не прогнозируется.

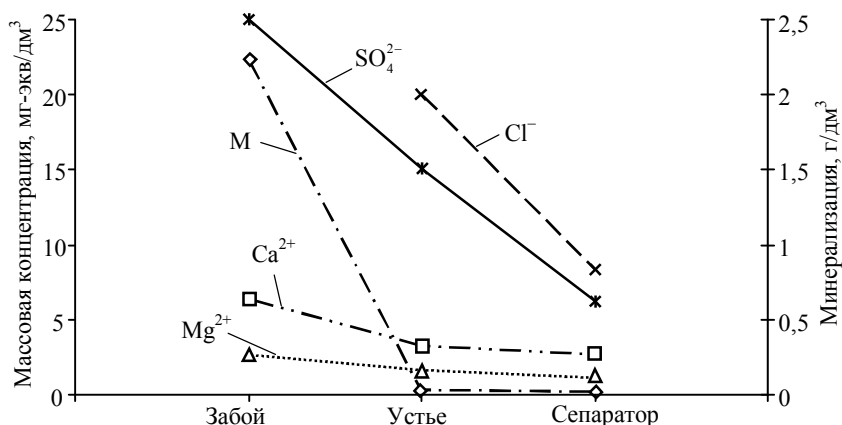
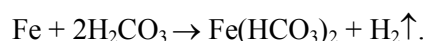
Теоретически вероятность образования осадков на глубине определяется более высоким содержанием осадкообразующих ионов при более жестких условиях (pH, содержание агрессивных и солеобразующих компонентов). Основными осадкообразователями являются продукты коррозии, о чем свидетельствуют и результаты микроскопических исследований отложений из скважины (табл.4) [1, 17].

При взаимодействии сероводорода, который находится в диссоциированном состоянии, с металлом труб на аноде протекает процесс разрушения металла, при котором железо переходит в ионное состояние. Катодный процесс сопровождается водородной деполяризацией, результатом которой является появление водорода в атомарной, затем молекулярной формах, вызывающих коррозионное растрескивание металла. В общем процесс сероводородной коррозии описывается уравнением



образующийся сульфид железа выпадает в осадок.

При уголекислотной коррозии образуется растворимый в воде гидрокарбонат железа:



Динамика изменения концентраций осадкообразующих ионов в системе «забой – устье – сепаратор»

Таблица 4

Результаты микроскопических исследований отложений из скважины

Номер пробы	Макроскопическое описание пробы	pH d_4^{20}	Макрокомпонентный состав водной фазы, мг/дм ³							Агрессивные компоненты в пульпе, мг/дм ³		
			Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Σ ионов	H ₂ S+HS ⁻	Fe ³⁺	Fe ²⁺
2	Вода, на поверхности черная взвесь ~ 40 %	$\frac{4,6}{1,058}$	1251	20	36704	521	97	1558	63329	5525	4259	18919
3	Вода, на поверхности черная взвесь ~ 50 %	$\frac{4,8}{1,060}$	1876	31	16336	689	214	645	19791	4420	1117	21782
4	Вода, осадок ~10 %	$\frac{4,4}{1,055}$	2988	12	13661	681	97	580	18019	1190	1117	16197
5	Вода, на поверхности маслянистая взвесь черного цвета	$\frac{4,0}{1,048}$	6323	Отс.	29709	481	97	625	37235	1400	3630	21782

Примечание. Проба 1 – осадок после обработки сульфаминовой кислотой – серо-зеленая паста с высоким содержанием парафинов. Органическая составляющая: осадок в спирто-бензольном экстракте (1:1) представлен парафинами; содержание в хлороформе органического вещества 3,2 %; остаток после экстракции органики гексаном представлен железом, проявляющим магнитные свойства (~100 % притягивается магнитом).

По концентрациям в воде Fe²⁺ и HCO₃⁻ можно судить о уголекислотной коррозии. Конечным продуктом реакции является нерастворимый карбонат железа. На стенках труб выпадают также смолы, парафины.

Вода с устья (см. табл.3, проба 2), как указано выше, содержит агрессивные компоненты (Fe²⁺ – 103 мг/дм³), в слое конденсата – сульфид железа.

Отобранная в тот же день вода из сепаратора индивидуального отбора (табл.3, проба 3) значительно отличается от пробы с устья: на фоне снижения минерализации (примерно в 2,3 раза) произошло увеличение содержания агрессивных компонентов: CO_{2газ} – 141 мг/дм³, H₂S + HS⁻ – 60 мг/дм³, Fe²⁺ – 28 мг/дм³; в слое конденсата сульфид железа не обнаружен.

По значительному падению давления (на устье 34 кгс/см², перед входом в сепаратор 30 кгс/см²) и составу вод можно предположить, что в шлейфе происходит отложение осадков, изменение среды. В поверхностных коррозионных изъязвлениях (ямках) может образовываться застойная коррозионная среда, которая благодаря автокаталитическому процессу становится кислой, вследствие чего коррозионные процессы могут усиливаться [12, 23].

При конденсации влаги и углеводов на поверхности металла образуется двухфазная система «электролит – углеводород» [9], в которой процесс коррозии при наличии сероводорода приобретает специфический характер, заключающийся в образовании сульфида железа – стимулятора коррозии.

В паре с железом трубы сульфид железа образует гальванический элемент, в котором труба является анодом и быстро разрушается. Значимую роль при этом играют явления избирательного смачивания: в зоне углеводов образуется тонкая пленка воды, которая способствует более быстрому проникновению H₂S к аноду (железо трубы). Создаются условия для быстрого накопления продуктов коррозии. На наш взгляд, такие явления характерны и для шлейфов [24].

В пробе из скважины (место отбора – перед входом в сепаратор) получена кислая вода (pH 4,2) с высоким содержанием сульфатов (2299 мг/дм³), железа двухвалентного (435 мг/дм³), агрессивных компонентов. Такой вариант возможен при наличии кислорода, когда сульфиды, окисляясь, переходят в сульфатные соли. Последние за счет процессов сульфатредукции снова образуют CO₂ и H₂S. Возникает цепная реакция, состоящая из процессов, возобновляющих и усиливающих коррозионные разрушения.

Исследования растворения осадков в надземном и скважинном промысловом оборудовании показали, что осадки (после обработки в горячей воде, под микроскопом) представлены прозрачными бесцветными кристаллами призматической формы размером 0,05 мм с коэффициентом преломления 1,59. Вероятно, это техногенная масса сульфат-фосфатных солей кальция (ангидрит, гипс, фосфаты).

Основной недостаток полифосфатов как ингибиторов солеотложений – малая термостабильность. При T > 50 °C они гидролизуются и переходят в ортофосфаты, которые образуют с ионами кальция труднорастворимые осадки [22]. Химическим и микроскопическим методами определены фосфаты в жидкой фазе и в осадке в виде кальциевых солей.



Таблица 5

Состав осадков из насосно-компрессионных труб скважины Кошехабльского ГМК

Параметр	Номер пробы		
	1	2	3
Влажность, %	13,48	1,00	20,82
pH	7,7	4,8	7,4
Состав водной вытяжки в пересчете на сухой остаток, %:			
HCO_3^-	0,1	0,01	0,07
Ca^{2+}	0,03	0,18	0,05
Mg^{2+}	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Cl^-	0,01	0,02	0,03
SO_4^{2-}	0,02	2,04	0,06
NH_4^+	0,007	0,03	0,013
Fe^{2+}	Не обн.	1,19	Не обн.
Σ солей	0,16	3,47	0,21
Нерастворимый в H_2O осадок, микроскопическое описание	Мельчайшие частицы черного магнитного железа (0,005-0,01 мм)	Табачно-серые агрегаты смеси, 5 % магнитного железа, мелкие изометрические неидентифицируемые двупреломляемые частицы (0,005 мм)	Серые агрегаты смеси, ~ 10 % магнитного железа и мелкие изометрические двупреломляемые неидентифицируемые частицы (0,005 мм)
Органическая составляющая, %:			
ХБА	0,01	0,005	0,02
СБА	0,0025	0,0013	0,0025
Карбонатность, %	16,3	34,2	28,0
Состав нерастворимого в воде осадка, %:			
$\text{H}_2\text{S} + \text{HS}$	1,04	0,07	0,30
Fe^{3+}	15,56	29,92	17,45
Fe^{2+}	38,30	26,43	31,03
ΣFe	53,86	56,35	48,48
Нерастворимый в HCl (1:1) остаток, %	66,44	63,99	74,39

Положительные результаты по растворению вторичных осадков получены при использовании растворов щелочи NaOH (2-5 %). Осадки представлены, в основном, карбонатами и сульфидами железа (табл.5).

Таким образом, при исследовании вторичных осадков установлено следующее:

1. Основными осадкообразователями при эксплуатации скважин Кошехабльского ГМК являются продукты коррозии: сульфиды и карбонаты железа, магнитное железо. Их содержание составляет более 80 %. Присутствуют хлориды, сульфаты, органические компоненты (смолы, парафины).

2. При обработке НКТ сульфаминовой кислотой производится удаление солейотложений в пастообразной форме (парафины, железо магнитное, сульфид железа и др.) и жидкой (хлориды, карбонаты). В связи с отсутствием качественной промывки от продуктов коррозии по стволу НКТ осаждаются глобулы парафинов и вторичные осадки, которые являются центрами кристаллизации новообразований [2, 4].

3. Применение ингибитора солейотложений НТФ при высоких температурах ($T > 50^\circ\text{C}$) приводит к гидролизу ингибитора до ортофосфатов и образованию нерастворимых в воде сульфат-фосфатных кальциевых солей. Это подтверждено результатами химических и микроскопических исследований.

4. Солейотложения образуются также в шлейфах.

5. При обработке скважин реагентами по удалению солейотложений промывка их технической водой от продуктов реакций проводилась недостаточно.

Проведена серия опытов, в которых переменной величиной была навеска осадка (1-10 г). При соотношении «осадок – объем реагента» 1:10 получены удовлетворительные результаты по растворимости осадка (до 40 %) при скорости коррозии 40-47 г/(м²·ч). Свободная кислотность при этом составила от 36 до 80 мг-экв/100 см³ реагента.



Следует отметить, что состав осадка, с которым проводились опыты, с течением времени претерпел значительные изменения – сульфиды окислились до сульфатов. При проведении первых опытов при реакции интенсивно выделялся сероводород, коррозия на образцах имела вид желобков, в последних опытах – запах сероводорода был мало ощутим, что не отражает реального состояния осадка в скважине.

Солеотложения в НКТ и шлейфах эксплуатационных скважин Кошехабльского ГКМ представлены органическими соединениями (парафины, смолы), хлоридами, карбонатами, сульфатами натрия, кальция, магния, которые составляют 10-15 %. Основная часть осадка (> 80 %) состоит из продуктов коррозии: сульфиды и карбонаты железа, магнитное железо. По результатам исследований выявлено следующее.

- На основании химического состава призабойной жидкости из скважин можно предположить, что в призабойных зонах скважин с открытым забоем присутствуют в основном гипсоорганические отложения, карбонаты и хлориды. При обработке таких скважин необходимо предусматривать, в том числе, применение щелочи.

- Применение сульфаминовой (САК) и нитрилотриметиленфосфоновой (НТФ) кислот с целью удаления солеотложений из скважин Кошехабльского ГКМ не рекомендуется из-за образования в жидкой фазе продуктов высоких концентраций сульфатов, сульфитов, аммония, кальция, хлоридов и др., которые в случае недостаточной промывки скважин от продуктов реакции способствуют быстрому накоплению осадков.

- Процесс растворения общего осадка и железа в нем неингибированной соляной кислотой (от 5 до 20 %) практически не зависел от концентрации кислоты.

- Добавление к реагенту ингибитора «Додиген» уменьшает скорость как коррозии, так и растворения осадка.

- Добавление к реагенту органических кислот (уксусной, муравьиной) малоэффективно, не способствует снижению скорости коррозии и не улучшает растворение осадконакопления.

Положительные результаты получены при применении реагента, состоящего из 5 %-ного раствора HCl с добавлением в качестве ингибитора 1 % раствора уротропина. Скорость коррозии образцов составила 40-50 г/(м²·ч), растворяется 40-69 % осадка. Свободная кислотность реагента в зависимости от количества осадка составляет 13-33 г/дм³ при начальной свободной кислотности 41 г/дм³.

В связи с наличием в осадках большого количества продуктов коррозии и, согласно исследованиям, высокими скоростями коррозии при промывке скважин для удаления солеотложений необходимо акцентировать внимание на:

- совместимость ингибитора с выносимой водой;
- постоянную подачу ингибитора на забой скважины;
- контроль за выносом ингибитора;
- постановку контрольных образцов на коррозию на устье скважины;
- систематический мониторинг жидкой фазы выносимого флюида в цепи «устье – вход из скважины в групповую установку (конец шлейфа) – сепаратор индивидуального отбора», включающий определение характера среды и агрессивных компонентов, железа, исследование осадков;
- анализ газоконденсата (плотность, фракционный состав, содержание и температура плавления парафинов) [4].

- В зависимости от получаемых результатов следует корректировать сроки шаблонирования НКТ (для определения глубины солеотложений) и, соответственно, промывок скважин для удаления солеотложений. Очистка шлейфа должна предварять работы по очистке НКТ [3, 20].

- Интенсификация притока флюидов из высокотемпературных скважин с АВПД, низкой проницаемостью карбонатного коллектора и наличием агрессивных компонентов (сероводорода и углекислого газа) в добываемом флюиде требует особо серьезного подхода и всестороннего анализа при обосновании метода обработки и состава реагентного раствора.

Исследования показали, что для предотвращения выпадения соединений железа в осадок используются различные комплексообразователи и комплексоны [5, 18], а для интенсификации притока газа на скважинах Кошехабльского месторождения лучше всего использовать раствор соляной кислоты с добавкой стабилизатора ионов железа с учетом забойных осадков и эффективного ингибитора коррозии. Оптимальная концентрация соляной кислоты определяется по ходу коррозионных испытаний ингибиторов коррозии в кислотном растворе при пластовой температуре. За основу взяты 12- и 15 %-ные растворы соляной кислоты.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Борьба с отложением гипса при разработке и эксплуатации нефтяных месторождений / В.Е.Кашавцев, Л.Т.Дытюк, А.С.Злобин и др. М.: ВНИИОЭНГ, 1967. С.26-27.
2. Гасумов Р.А. Внутрислоевые обработки для интенсификации притока пластовых флюидов // Технологии нефти и газа. 2015. № 2. С.38-40.
3. Гасумов Р.А. Использование энергии пласта при очистке забоя газовых скважин / Р.А.Гасумов, Э.Р.Гасумов // Технологии нефти и газа. 2011. № 4. С.56-59.
4. Гасумов Р.А. Исследования эффективности применения пенообразователей для выноса воды из скважин на поздней стадии разработки месторождений // Вестник СКФУ. 2014. № 6 (45). С.27-37.
5. Гасумов Р.А. Применение кислотных обработок для улучшения фильтрационной характеристики призабойной зоны продуктивного пласта / Р.А.Гасумов, Ю.С.Тенишев, Т.А.Липчанская // Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. 2005. № 4. С.27-32.
6. Гасумов Р.А. Солеотложения при эксплуатации газоконденсатных скважин / Р.А.Гасумов, А.А.Климов, Э.Р.Гасумов // Вестник СевКавГТУ. 2010. № 2 (23). С.12-16.
7. Гасумов Р.А. Техника и технология ремонта скважин: В 2-х т. / Р.А.Гасумов, В.З.Минликаев. М.: ООО «Газпром экспо», 2013. Т.1, 360 с., т.2, 267 с.
8. Гасумов Р.А. Технология воздействия на продуктивный пласт с целью интенсификации притока флюидов из высокотемпературных скважин / Р.А.Гасумов, А.А.Климов, Э.Р.Гасумов // Вестник СевКавГТУ. 2010. № 2 (23). С.19-22.
9. Гоник А.А. Сероводородная коррозия и меры ее предупреждения. М.: Недра, 1966. 176 с.
10. Зверев В.П. Гидрогеохимические исследования системы гипсы – подземные воды. М.: Наука, 1967. 148 с.
11. Исследование процессов коррозии в растворах бисульфата натрия / Р.А.Гасумов, А.К.Колосов, К.А.Романова и др. // Проблемы капитального ремонта скважин, эксплуатации подземных хранилищ газа и экологии: Сб. науч. тр. СевКавНИПИгаз. Ставрополь: ОАО «СевКавНИПИгаз», 2002. С. 302-306.
12. Кашавцев В.Е. Оценка влияния методов увеличения нефтеотдачи на отложение солей // Нефтяное хозяйство. 1988. № 5. С.38-43.
13. Кашавцев В.Е. Предупреждение солеобразования при добыче нефти / В.Е.Кашавцев, Ю.П.Геттенберг, С.Ф.Люшин. М.: Недра, 1985. 215 с.
14. К вопросу гидратообразования и фазового состояния флюидов при разработке газовых залежей Западной Сибири / Р.А.Гасумов, Н.В.Михайлов, В.З.Минликаев и др. // Нефть и газ: Сб. науч. тр. Северо-Кавказского государственного технического университета. Ставрополь: СевКавГТУ, 2000. Вып.3. С.116-123.
15. Коррозия и защита углеродистой стали в кислотных растворах при высокой температуре / Р.А.Гасумов, С.В.Долгов, Т.А.Липчанская, Н.Б.Козлов // Проблемы эксплуатации и капитального ремонта скважин на месторождениях и ПХГ: Тез. докл. междунар. науч.-практ. конф. Кисловодск, 22-26 сент. 2003 г. Ставрополь: ОАО «СевКавНИПИгаз», 2003. С. 87-89.
16. Кристиан М. Увеличение производительности скважин / М.Кристиан, С.Сокол, А.Константинеску. М.: Недра, 1985. 256 с.
17. Обухова З.П. Определение солевого состава продуктов коррозии / З.П.Обухова, А.А.Кутова, Н.Е.Кирильченко // Газовая промышленность, 1982. № 4. С.35-36.
18. Предотвращение образования вторичных осадков при кислотных обработках скважин / Р.Р.Назыров, А.В.Саунин, Р.Г.Самокаев и др. М.: ВНИИЭгазпром, 1989. 31 с. (обзорная информация. Сер. «Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений: Вып.11).
19. Рылов Е.Н. Противокоррозионная защита скважин и газопромыслового оборудования на Астраханском газоконденсатном месторождении // Газовая промышленность. 2001. № 11. С.19-21.
20. Среднесуточный прогноз дебитов добывающих скважин в среде MS Excel / Р.А.Гасумов, К.С.Ахмедов, В.А.Толпаев, И.А.Винниченко // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. 2012. № 7. С.32-36.
21. Токунов В.И. Применение инвертных кислотных эмульсий для интенсификации притока газа на АГКМ / В.И.Токунов, А.З.Саушин, И.Г.Поляков // Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. 1999. № 6. С.17-28.
22. Englund H.E. Conductometric measurement of carbonate scale deposition and scale inhibitor effectiveness // J.Petrol. Technol. 1975. № 7. Vol.27. P.827-834.
23. Vetter O.J.G. Oilfield scale Can we handle it? // J. Petrol. Technol. 1976. № 12. Vol. 23. P.1402-1408.
24. Use of inhibitors for scale control in brine-producing gas and oil wells / L.A.Rogers, K.Varughese, S.M.Prestwich, C.Q.Waggeot, M.H.Salmf, J.H.Oddo, E.H.Street, M.B.Tomson // SPH Prod. Eng. 1990. № 1. Vol.5. P.77-82

Автор Р.А.Гасумов, д-р техн. наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, Priemnaya@scnipigaz.ru (ОАО «СевКавНИПИгаз», Ставрополь, Россия).

Статья принята к публикации 10.04.2016.

УДК 621.384.2

НЕРАЗРУШАЮЩИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА И КОЛИЧЕСТВА НЕФТЯНЫХ ПОТОКОВ

Р.М.ПРОСКУРЯКОВ, А.В.КОПТЕВА*Санкт-Петербургский горный университет, Россия*

В статье рассматривается вопрос повышения эффективности разработки действующих нефтяных месторождений и транспортных систем на основе применения высоких технологий контроля добываемого и транспортируемого сырья. Исследованы факторы, снижающие достоверность качественных и количественных результатов измерения нефтяных потоков, описаны основные неопределенности, возникающие при использовании действующих систем метрологического учета нефти, транспортируемой трубопроводами. Исследовано влияние включений в транспортируемом потоке нефти на эффективность измерений.

Предложена методика селективного измерения отдельных фаз сложных многофазных потоков на основе радиоизотопного излучения, приведены основные зависимости интенсивности прямого и рассеянного гамма-излучения от параметров потока. Показаны критерии для создания измерительной системы, выполняющей контроль реального компонентного состава потока во времени и, следовательно, объема нефти, что позволит разработать единый, централизованный и открытый отдел по контролю качества нефти и условий транспортирования, повысить уровень производства и обеспечить высокую точность измерений.

Приведены результаты испытания на действующем нефтяном месторождении, относительная погрешность измерений величины свободного газа составила 0,2 %. Рассмотрена область возможного применения разработанной в Санкт-Петербургском горном университете системы измерения многофазных многокомпонентных потоков.

Ключевые слова: поток, нефть, свободный газ, магистральный трубопровод, радиоизотопное излучение, комптоновское рассеяние, фотоэлектронное поглощение, квант, расход.

Как цитировать эту статью: Проскуряков Р.М. Неразрушающие методы контроля качества и количества нефтяных потоков / Р.М.Проскуряков, А.В.Коптева // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.564-567. DOI 10.18454/PMI.2016.4.564

Введение. Во всех отраслях промышленности, где в технологиях используются большие массы сырья или продукции, мы имеем дело с большими, разнесенными в пространстве, сложной топологии и географии поточными транспортными системами. Потоки в общем случае можно разделить на два вида: гомогенные (однородные или ньютоновские) и гетерогенные (многофазные многокомпонентные). Общей и важнейшей характеристикой гетерогенных потоков является их неоднородность, соответствующая, в частности, особенностям потоков углеводородов в нефтяной отрасли.

В условиях сохранения низких мировых цен на нефть даже на среднесрочную перспективу выполнить задачу по поддержанию достигнутого уровня добычи нефти будет крайне сложно: разработка новых месторождений потребует дополнительной поддержки, в том числе и со стороны государства. Верный путь в этой ситуации – повышение эффективности разработки действующих месторождений на основе высоких технологий по добыче и контролю получаемого и транспортируемого сырья. Этот факт доказывает пристальное внимание государства к данному вопросу и принятие большого числа нормативных документов. В метрологии потоков для горной отрасли, в области обеспечения измерений на объектах нефтегазового комплекса насчитывается более 120 нормативных документов [4, 5, 11]. Например, ГОСТ Р 8.615-2005 «Государственная система обеспечения единства измерений. Измерение количества извлекаемой из недр нефти и нефтяного газа. Общие метрологические и технические требования» предписывает измерение состава, свойств и количества добываемой нефти, периодичность исследований, допускаемые погрешности и другие требования. На практике это отражается следующим образом: для нефтяных потоков необходимо измерять и регистрировать в реальном времени (под опломбированный фиксированный учет) расход и количество газа, воды и нефти, добываемой из каждой скважины; измерять микроконцентрацию свободного газа и воды в магистральном нефтепроводе. Обеспечение точных измерений покомпонентного расхода потоков углеводородов позволит повысить уровень производства за счет введения соответствующих добычных комплексов и снизить количество хищнических расходов национальных запасов нефти [3].

Постановка задачи. Анализ применения измерительных систем для нефтяных потоков в процессе добычи и транспортировании показал, что требования государственного стандарта зачастую не выполняются (основные причины этого представлены на рис.1). В частности, проблема возникает из-за сложного решения задачи определения концентраций включений в потоках транспортируемого сырья (свободного газа, воды). Это грубейшее нарушение технологии вызывает лавинообразный процесс ухудшения методов, технологий и приборов при добыче углеводородов [6, 9, 10, 13].

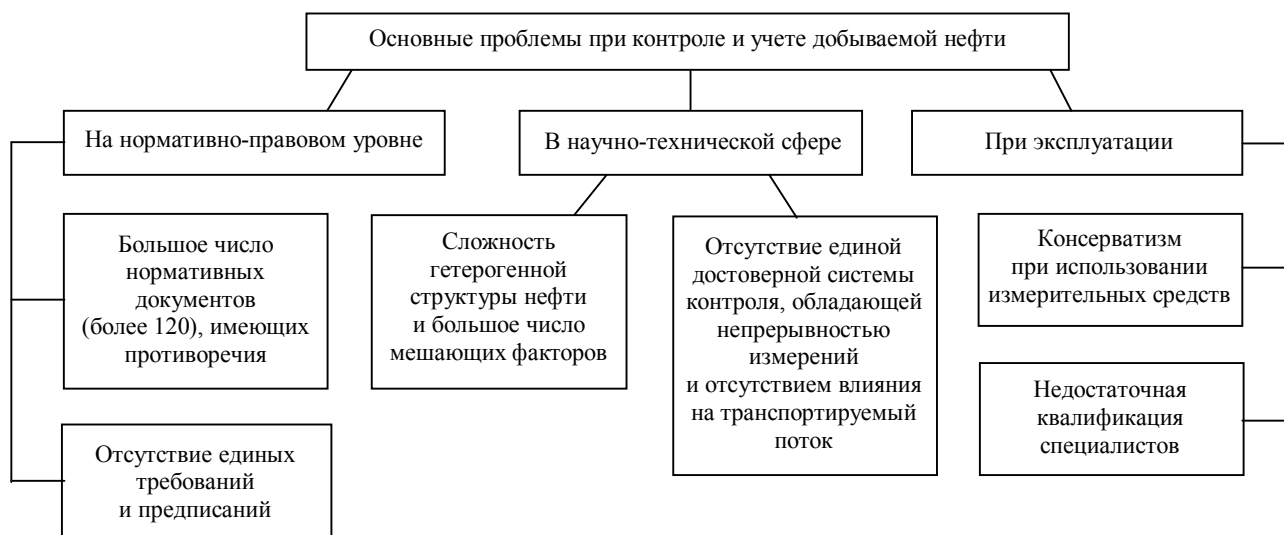


Рис.1. Факторы, влияющие на качественные и количественные результаты измерения нефтяных потоков

В настоящее время расход нефти контролируется преимущественно поточными расходомерами, имеющими высокую эффективность для гомогенных однокомпонентных потоков. При измерении нефтяных потоков возникают дополнительные погрешности ввиду дифференциальности плотностей различных фаз, и, следовательно, скоростей их движения. Важно отметить, что на узлах учета российских нефтяных предприятий состав транспортируемой нефти контролируется в основном лабораторными исследованиями, частота которых составляет, в зависимости от исследуемого параметра, от одного часа до нескольких недель. Состав нефти, поступающей из добычной скважины, непостоянен во времени, что является причиной частого несоответствия выполненных ранее измерений реальному фазовому составу нефтяного потока [1,2,10]. Создание измерительной системы, выполняющей измерение реального компонентного состава потока во времени и, следовательно, объема нефти, позволит разработать единый, централизованный и открытый отдел контроля качества нефти и условий транспортирования, что позволит повысить уровень производства и обеспечить высокую точность измерений. Обеспечение точного контроля состава потоков помогло бы существенно понизить энергозатраты и увеличить производительность трубопроводов, обеспечить энергоэффективную транспортировку углеводородов и развитие всей транспортной инфраструктуры.

Предлагаемое решение. Основные критерии при выборе системы измерения гетерогенного нефтяного потока в трубопроводе: беспарационность; бесконтактность; надежность; диапазон изменения плотности контролируемой среды 100-1100 кг/м³; диапазон изменения содержания свободного газа 5-75 % (большие значения – для скважин нефтепромыслов); диапазон изменения содержания воды 0-100 %. Для нефтепроводов необходимы измерения очень малых количеств компонента (например, для свободного газа динамический диапазон составляет 0-2 % абс.), такого же порядка и измеряемая величина для свободной воды в потоке.

В настоящее время измерительные системы, удовлетворяющие заданным требованиям, разработаны сотрудниками Санкт-Петербургского горного университета и ООО «Комплекс-Ресурс». Бесконтактный метод измерения с использованием радиоизотопного излучения основан на комптоновском рассеянии и фотоэлектрическом поглощении гамма-квантов, важной особенностью является тот факт, что детектировать необходимо как прямое, так и рассеянное излучение, что обеспечит высокую точность измерений и возможность контроля по всему сечению трубы [3,12,14].

Измерительная система состоит из двух основных составляющих: первичного преобразователя, взаимодействующего с контролируемым потоком и выдающим информативный параметр и вторичный прибор, в котором происходят переработка и градуировка полученного значения. В состав первичного измерительного преобразователя входят блок гамма-излучения, представленный в виде защитного коллимирующего устройства для формирования узкого пучка излучения радионуклида Cs-137 в области энергий 0,2-1,0 МэВ, и блок детектирования, в основе которого используются сцинтилляционный кристалл NaI(Tl), фотоэлектронный умножитель, формирователь импульсов. Искомые параметры потока (например, содержание свободного газа в нефти) оцениваются, исходя из интенсивности выходного сигнала гамма-излучения во вторичном приборе [8]. Изменение интенсивности потока узкого пучка прямого гамма-излучения, прошедшего через слой вещества плотностью ρ , толщиной d и постоянными во времени свойствами, подчиняется экспоненциальному закону Ламберта – Бера:

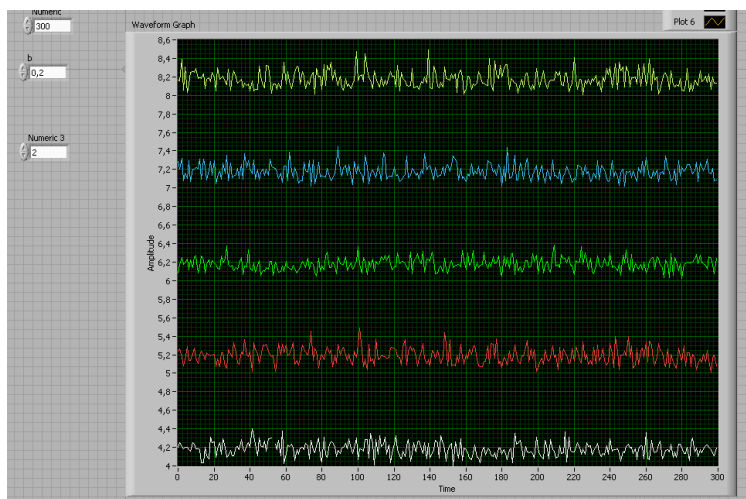


Рис.2. Лицевая панель имитационной модели системы контроля потоков нескольких скважин

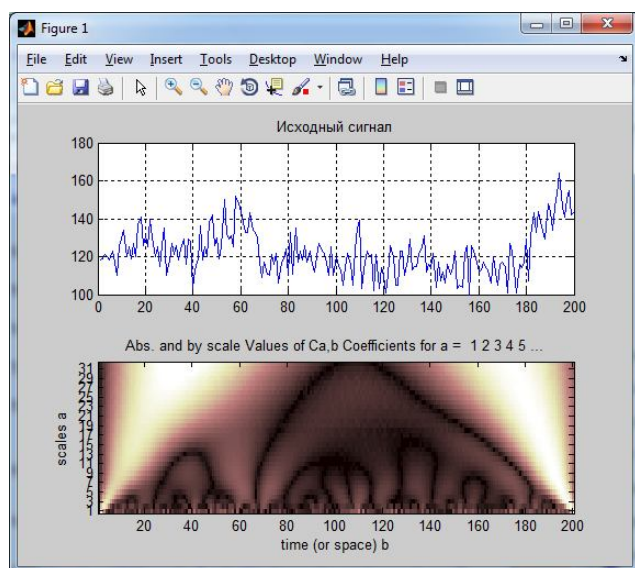


Рис.3. Сигнал (для фрагмента 1-200) и вейвлет-спектр кривой интенсивности излучения

гамма-излучения при контроле газовой составляющей представлена на рис.3. Для оценки погрешности измерений контролировался поток с заранее известным составом. Светлые части спектрограммы соответствуют пульсациям плотности в потоке, т.е. это всплески. Для более точного анализа необходимо очистить сигнал от шумов, для этого производится его обработка фильтром, вейвлет-анализ с построением АКФ кривой и нахождение среднеквадратичного отклонения и математического ожидания.

Проведенные исследования показали, что полученные результаты обладают полной взаимной корреляцией с реальными показателями. Относительная погрешность измерений величины свободного газа составляет 0,2 %, что полностью удовлетворяет требованиям государственного стандарта для нефтепроизводителей, поэтому разработанная система измерения на основе радиоизотопного излучения рекомендуется к использованию при контроле параметров и характеристик транспортируемых многофазных потоков в метрологических службах российских нефтяных предприятий.

Заключение. Предлагаемый метод, основанный на радиоизотопном излучении, обладает большой проникающей способностью, высокой чувствительностью к изменениям плотности, полной или частичной взаимозаменяемостью основных узлов установки, простой методикой, а главное, способен с высокой точностью регистрировать различные включения в нефтяных потоках, включая и газовую составляющую. Разрабатываемая аппаратура может применяться в научных исследованиях, проводимых в интересах нефтяной, газовой и угольной промышленности [7], геологии, ядерной энергетики, химической и горной отраслей промышленности. Такая широкая область применения еще раз доказывает ценность предлагаемого нами метода.

$$N_h = N_{h0} \exp(-\mu_{h0}d) = N_{h0} \exp(-\mu_h \rho d), \quad (1)$$

где N_{h0} , N_h – интенсивности потока прямого излучения при отсутствии и при наличии контролируемой среды соответственно; μ_{h0} , μ_h – линейный и массовый коэффициенты ослабления прямого излучения средой.

Интенсивность потока рассеянного излучения, прошедшего через контролируемое вещество плотностью ρ , при определенных условиях описывается линейным соотношением

$$N = N_0(1 - \mu_0 d) = N_0(1 - \mu \rho d), \quad (2)$$

где N_0 , N – интенсивности потока рассеянного излучения при отсутствии и наличии контролируемой среды соответственно; d – параметр, означающий при описании прямого излучения толщину слоя вещества, для рассеянного излучения определяется неоднозначно (поскольку излучение возникает также и внутри вещества), поэтому при измерении плотности по ослаблению рассеянного излучения в качестве параметра удобно использовать произведение μd .

Обсуждение результатов. На основании данных нескольких измерительных линий возможен контроль на одном объекте. Данные по каждой нефтяной магистрали выдаются оператору в виде, представленном на рис.2.

Проведенные натурные испытания измерительной системы на базе ООО «Лукойл-Коми» позволили оценить достоверность предлагаемой методики. Получившаяся пространственная диаграмма распределения интенсивности



ЛИТЕРАТУРА

1. Борис А.А. Определение режима течения потока газожидкостной смеси в трубопроводах на установках путевого сброса воды арланской группы месторождений / А.А.Борис, А.В.Лягов // Нефтегазовое дело. 2012. № 2. С.66-78.
2. Брилл Дж.П. Многофазный поток в скважинах / Дж.П.Брилл, Х.Мукерджи; Институт компьютерных исследований. Ижевск. 2006. 384 с.
3. Коптева А.В. Неразрушающий контроль плотности нефти на основе радиоизотопного излучения // Экспозиция Нефть Газ. 2015. № 3. С.58-61.
4. Лицук А.Н. Учет углеводородного сырья: новый взгляд на привычные вещи // Нефтяное хозяйство. 2013. № 3. С.1-3.
5. Перчик А.И. Трубопроводное право. М.: Нефть и газ. 2002. 368 с.
6. Проскуряков Р.М. Построение системы диагностики технического состояния нефтепровода на основе постоянного пульсирующего магнитного поля / Р.М.Проскуряков, А.С.Дементьев // Записки Горного института. 2016. Т.218. С.59-63.
7. Проскуряков Р.М. Автоматическая компенсация влияния мешающих факторов на измерение объемной массы угля из очистного забоя / Р.М.Проскуряков, И.Н.Войтюк, А.В.Коптева // Записки Горного института. 2012. Т.195. С.281-284.
8. Проскуряков Р.М. Автоматическая корректировка метрологических характеристик измерителей случайных сигналов первичным преобразователем анализатора жидкостных потоков / Р.М.Проскуряков, А.В.Коптева, И.Н.Войтюк // Записки Горного института. 2012. Т.195. С.277-280.
9. Эволюция измерений многофазных потоков и их влияние на управление эксплуатацией / Э.Окубайе, Д.Смит, Б.Теувени, Э.Тоски, Б.Хансен // Нефтегазовое обозрение. 2003. № 1. С.68-77.
10. Шарипов Р.К. К вопросу измерений и учета дебита продукции скважин / Р.К.Шарипов, А.А.Фаткуллин, А.А.Васильев // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. 2009. № 3. С.7-9.
11. Ярышев Г.М. Использование современных методов для мониторинга отборов газа и газового фактора на базе стандартных АГЗУ «Спутник» и средств контроля технологических режимов работы скважин на месторождениях ООО «Лукойл-Коми» / Г.М.Ярышев, Ю.Г.Ярышев, В.Г.Горчаков // Экспозиция Нефть Газ. 2009. № 1. С.20-21.
12. Gamma-ray computed tomography for imaging of multiphase flows / A.Bieberle, H.Härtling, S.Rabha, M. Schubert, U.Hampel // Chemie Ingenieur Technik. 2013. № 7. P.1002-1011.
13. Gysling D.L. Volumetric Flow and Entrained Air. Measurement for Pulp and Paper. Applications / D.L. Gysling, D. Loose, H. Sonarbased // TAPPI Spring Technical Conference. Chicago, IL. 2003. P.58-61.
14. Ochoa B.A. New Sensor for Viscosity and Fluid Density Measurement for Oil Well Drilling Applications / B.Ochoa, T.Kruspe, J.Goodbread // IEEE International Conference. Sensors and Measuring Systems. 2014. № 17. P.1-6.

Авторы: **Р.М.Проскуряков**, д-р техн. наук, профессор, app@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия), **А.В.Коптева**, канд. техн. наук, ассистент, alexandrakopteva@gmail.com (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).

Статья принята к публикации 15.03.2016.



Металлургия и обогащение

УДК 662.7 + 553.4

КЛЮЧЕВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОД

Т.Н.АЛЕКСАНДРОВА

Санкт-Петербургский горный университет, Россия

С использованием методов математической статистики на основе минералого-технологических исследований лабораторных проб выявлены наиболее распространенные природные и технологические ассоциации микроэлементов в углеродистых породах, получение товарных соединений которых может иметь промышленное значение.

Обнаруженные структуры сферонидных и кольцевых железоуглеродистых кластеров являются железоуглеродистыми образованиями класса металлофуллеренов с выраженными магнитными свойствами. Эти кластеры могут служить строительными блоками для новых магнитных структур, поскольку каждый из них является отдельным магнитным доменом. Извлечение подобных структур и их практическое использование открывает путь к технологиям будущего.

Полученные результаты предполагается использовать в дальнейшем в процессе создания новых методов и технологий обогащения углеродистого сырья при комплексном освоении твердых полезных ископаемых в горно-промышленных районах России.

Ключевые слова: углеродистые породы, обогащение, микроэлементы, флотация, статистические критерии, поток ускоренных электронов, железоуглеродистые кластеры.

Как цитировать эту статью: Александрова Т.Н. Ключевые направления переработки углеродистых пород // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.568-572. DOI 10.18454/PMI.2016.4.568

Введение. С углеродистыми (черносланцевыми) породами связаны многие крупные и весьма крупные месторождения золота, полиметаллов, урана и других полезных ископаемых. Довольно часто в них выявляется высокое содержание платиноидов. Различают природные (Q_n) и технологические (Q_t) ассоциации элементов. Я.Э.Юдович [14] предложил называть элементы «типоморфными», если их содержание в золе углеродистых пород выше кларков в осадочных породах. Данный термин использован в настоящей работе для классификации микроэлементов (МЭ) в углеродистых породах.

Целью исследований являлось обоснование основных направлений переработки углеродистых пород с позиции извлечения ценных компонентов. Высокая перспективность углеродистых пород в качестве источника золота и платиноидов базируется на двух факторах: широкой распространенности черносланцевых толщ во многих регионах мира и аналитических данных о высоком содержании в них золота и платиноидов. Сдерживающими факторами являются крайняя нестабильность результатов анализов (в зависимости от применяемого метода – от очень значительных до практически нулевого содержания) и отсутствие разработок в области технологии извлечения полезных компонентов из упорного высокоуглеродистого сырья. Одной из возможных причин технологической упорности является тонкая вкрапленность в графит ценных компонентов [11,12].

Подготовка технологических проб к обогащению включала операции дробления, сокращения и отбора навесок для технологических исследований и анализов. Обогащаемость материала изучали с использованием стадийной технологической схемы, включавшей отсадку, центробежную концентрацию, доводку на концентрационном столе узкоклассифицированных фракций и флотацию. Флотационное извлечение графитсодержащих продуктов проводили с использованием длинноцепочных аминов, керосина, кремнефтористого натрия и соснового масла в различных pH-средах, создаваемых известью и серной кислотой. Анализ продуктов обогащения проводился атомно-абсорбционным, рентгенофлуоресцентным методами и нейронно-активационным анализом. Минералого-петрографические исследования проводились с использованием оптических методов и электронно-микроскопических с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ-РСМА). Образцы были исследованы в лаборатории СПбГУ на сканирующем электронном микроскопе (Table top microscope 3000, Hitachi). Для обработки экспериментальных данных применялся многофакторный дисперсионный анализ и Newman-Keuls test, цель которых – определение факта наличия или отсутствия различий между наблюдаемыми данными (вариационными рядами) и выявление статистически значимых различий между ними [7]. Обработка графитизированных флотоконцентратов потоком ускоренных электронов осуществлялась на ускорителе ИЛУ-6 Института ядерной физики СО РАН, г.Новосибирск. Энергия ускоренных электронов составляла 2,7 МэВ.

Выявление типоморфных ассоциаций микроэлементов в углеродистых породах. Для выявления зависимости концентрирования МЭ от их общих геохимических характеристик в образцах сланцев использовали классификацию [2] с выделением следующих групп МЭ: 1) типичные катионогенные литофилы; 2) катионо- и анионогенные литофилы с постоянной ва-



лентностью; 3) катионо-анионогенные литофилы с переменной валентностью; 4) типичные анионогенные литофилы; 5) металлы-тиофилы; 6) неметаллы-тиофилы; 7) сидерофилы группы железа. Содержание в золе сланцев Mo, Pb, U, Re, Co, Cu, Zn, Ti, Sr существенно выше их кларков в земной коре, глинистых и карбонатных породах. Вследствие ограниченности данных по содержанию в золе сланцев Ge и Ga выводы о том, что их средние содержания в золе сланцев выше, чем кларки в земной коре или глинистых породах, является весьма ориентировочным. В таблице приведены систематизированные усредненные данные содержания МЭ в различных углеродистых породах и нефти [1, 2, 4, 8, 14-15].

Содержание микроэлементов в различных углеродистых породах и нефти

МЭ	Угли		Сланцы				Нефть		Группы МЭ
			Горючие		Черные				
	C_{ic}	Q_{ic}^A	C_{ic}	Q_{ic}^A	C_{ic}	Q_{ic}^A	C_{ic}^A	Q_{ic}^A	
Li	15	1,1	60	1,77	31	0,57	—	—	1
Rb	15,6	0,53	139,1	1.95	74	0,63	337,9	2,3	1
Cs	0,64	1,42	5,0	4,42	4,7	2,57	61,5	27,2	1
Sr	103,5	1,02	270	0,97	189	0,46	450	0,88	1
Ba	128	0,7	560	1,24	500	0,69	298,3	0,33	1
Be	2,7	3,1	3	1,77	2,0	0,74	0,5	0,15	2
Sc	2,7	1,2	15	2,65	12	1,33	2,8	0,25	2
Ga	6,4	1,4	20	1,77	16,0	0,88	76,8	3,4	2
Ge	2,4	6,6	1,9	2,1	2,4	1,67	2,4	1,32	2
Ti	1620	1,59	1350	0,6	3015	0,74	0,2	0,00004	3
Zr	36	0,8	160	1,42	120	0,66	7,9	0,035	3
Sn	11,0	0,49	5,0	0,88	3,9	0,43	0,14	0,012	3
V	24,7	0,82	130	1,77	205,4	1,75	39370	268	3
Nb	2,2	0,88	17,2	2,74	11	1,11	—	—	3
Mo	2,4	5,3	2,0	1,77	20	11,1	1216	538	3
W	2,3	5,75	2,2	2,1	2,9	1,77	—	—	3
U	2,2	2,6	3,3	1,59	8,5	2,55	20	4,8	3
Re	0,001	22,5	0,0005	4,4	0,9	4978	—	—	3
Cu	11,8	0,93	45,6	1,42	69,5	1,34	370	5,7	5
Ag	0,05	2,2	0,08	1,42	1,0	11,1	4,2	37,2	5
Au	0,03	44	0,002	1,15	0,007	2,55	0,5	147,5	5
Zn	28	1,55	100	2,2	128	1,77	2350	26	5
Hg	0,15	15,9	0,18	6,4	0,27	5,97	2560	45000	5
Pb	12,8	2,8	22	1,95	21	1,15	0,65	0,028	5
As	18,8	6,4	13	1,77	29,9	2,54	248,3	16,9	6
Se	3,0	25	15,0	44	8,7	15,9	289,8	427,4	6
Cr	14,0	0,62	100	1,77	96	1,06	485,9	4,3	7
Mn	153	0,78	510	1,06	400	0,52	288,2	0,3	7
Co	4,6	1,04	19	1,86	18	1,04	320	14,9	7
Ni	10,4	0,47	60,5	1,33	70,3	0,81	14170,2	132	7

Примечание. C_{ic} – концентрация микроэлементов в исходных породах, г/т; Q_{ic} – степень концентрирования в исходных породах по отношению к кларкам глинистых пород; C_{ic}^A – концентрация микроэлементов в золах, г/т; Q_{ic}^A – степень концентрирования в золах исходных веществ по отношению к кларкам глинистых пород.

Лантаноиды, объединенные в группу 2 и имеющие весьма близкие химические свойства, существенно отличаются по степени их концентрирования в продуктах обогащения; все продукты значительно обогащены Mo и Re (группа 3) по сравнению с другими МЭ этой же группы. По высоким величинам обогащения сланцев микроэлементами (исключая Pb и Mn), особенно зол черных сланцев 5, 6 и 7-й группы элементов – тиофилы и сидерофилы – достаточно однородны.

На диаграммах (рис.1) приведены сопоставительные данные ассоциаций элементов $Q_{\Pi} = Q_i / Q_{\kappa}$, где Q_i – содержание МЭ, г/т; Q_{κ} – содержание элемента в кларке, г/т, в исследуемых углеродистых породах.

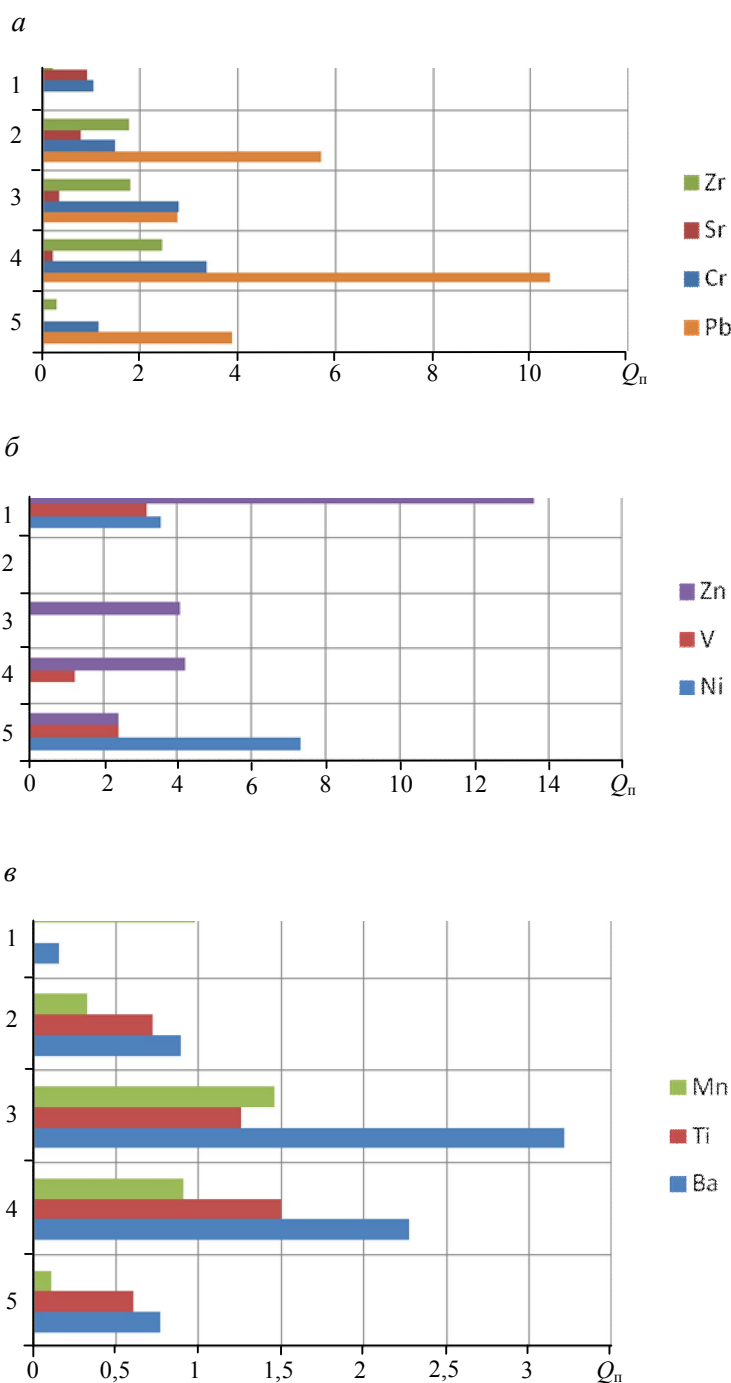


Рис. 1. Природные ассоциации: а – Zr, Sr, Cr, Pb; б – Zn, V, Ni; в – Mn, Ti, Ba

1 – битуминизированные сланцы; 2 – диоктионемовые сланцы;
3 – сутырская толща; 4 – кимканская толща; 5 – шунгит

Серии продуктов флотационного и гравитационного обогащения анализировались на содержание МЭ с последующей проверкой выборок на нормальность (Shapiro-Wilk's test) и расчетом критерия Newman-Keuls test. Исходное содержание микроэлементов анализировалось по результатам ситового анализа проб. Технологические ассоциации МЭ выявлялись в трех выборках: углеродистые флотационные концентраты; сульфидные флотационные концентраты и гравитационные концентраты.

Анализ статистических критериев показал, что элементы Pt, Zn, Zr, As, Sn, Rb, Ag, Sr, Mo, Pb, расположенные в порядке убывания корреляционной связи, являются типоморфными, как в самородном состоянии, так и в виде интерметаллических соединений для флотационных графитовых концентратов пробы ГС-1. Для флотационных сульфидных концентратов корреляционные связи выявлены для элементов Au, Ag, Mo, Re, U, Zn [3,5-6].

Обработка углеродистых флотоконцентратов потоком ускоренных электронов. Результаты исследований по обработке флотоконцентратов потоком ускоренных электронов показывают, что технологические свойства различных руд и продуктов их обогащения зависят от дозы облучения, а максимальные их изменения отмечаются в диапазоне малых (2-8 кГр) доз. Это можно объяснить следующим образом. Первичные процессы, происходящие под воздействием электронного пучка на твердые материалы, во многом зависят от параметров пучка и условий обработки флотоконцентратов. Определяющими параметрами служат плотность тока и энергия электронов пучка. При малых плотностях тока и малой поглощенной в веществе энергии (до 1 Дж/г) основным эффектом обработки ускоренными электронами является радиационное дефектообразование без заметного изменения физических свойств вещества. При увеличении поглощенной энергии (до 10 Дж/г) возможно накопление заряда, которое может привести к электрическим пробоям. Процесс заряжения протекает различно в проводящих (пирит, галенит и др.) и слабопроводящих минералах (кварц, сфалерит и др.). Разряд носит пульсирующий характер, при этом может возникать система микротрещин, разрастающихся после каждого импульса разряда и приводящих к разупрочнению материала, что положительно сказывается на эффективности последующей гидрометаллургической переработки. В случае использования ускоренных электронов с большим значением поглощенной энергии (> 100 Дж/г) возможен нагрев вещества и протекание физико-химических процессов, которые существенно отличаются от чисто термических. Анализ полученных

ность тока и энергия электронов пучка. При малых плотностях тока и малой поглощенной в веществе энергии (до 1 Дж/г) основным эффектом обработки ускоренными электронами является радиационное дефектообразование без заметного изменения физических свойств вещества. При увеличении поглощенной энергии (до 10 Дж/г) возможно накопление заряда, которое может привести к электрическим пробоям. Процесс заряжения протекает различно в проводящих (пирит, галенит и др.) и слабопроводящих минералах (кварц, сфалерит и др.). Разряд носит пульсирующий характер, при этом может возникать система микротрещин, разрастающихся после каждого импульса разряда и приводящих к разупрочнению материала, что положительно сказывается на эффективности последующей гидрометаллургической переработки. В случае использования ускоренных электронов с большим значением поглощенной энергии (> 100 Дж/г) возможен нагрев вещества и протекание физико-химических процессов, которые существенно отличаются от чисто термических. Анализ полученных

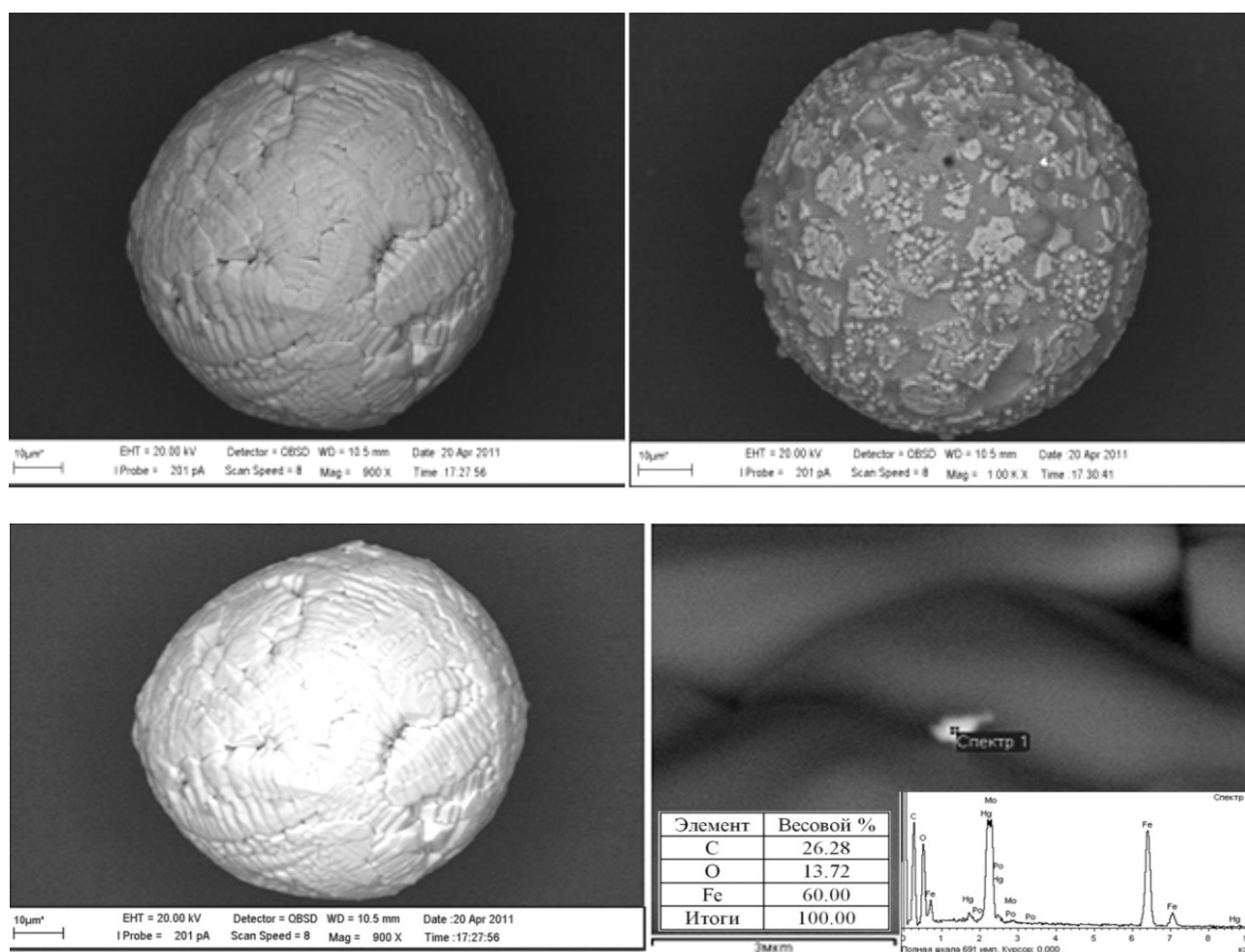


Рис.2. Упорядочные шаровидные железистые структуры с нановключениями редкоземельных и благородных металлов

данных показал, что существует оптимальный с позиций разупрочнения и перегруппировки структур режим обработки. Отличительной особенностью высокоуглеродистых пород ГС-1 и ГС-2, установленной при минералого-технологических исследованиях, является наличие сфероидных и кольцевых железоуглеродистых кластеров (рис.2). Имеются данные о наличии нанотрубок углеродистого вещества в графитоносных породах северной части ханкайского террейна [12]. Свойства углеродистых нанопаз в настоящее время изучены недостаточно. Однако общей характерной особенностью для нанообъектов является некристаллографичность форм, типичными из которых являются сферические нанокристаллы, нанокристаллические нити, торы и др. [9]. Замыкание концов линейной цепочки из кватронов с формированием кольцевой структуры образует нанокристаллические торы. В обработанных образцах возрастает доля упорядоченных шаровидных структур (рис.2).

Закключение. Использование методов математической статистики на основе минералого-технологических исследований лабораторных проб позволило выявить наиболее распространенные природные и технологические ассоциации МЭ в углеродистых породах, товарные соединения которых могут иметь промышленное значение.

Обнаруженные структуры сфероидных и кольцевых железоуглеродистых кластеров являются железоуглеродистыми образованиями класса металлофуллеренов с выраженными магнитными свойствами. Эти кластеры могут служить строительными блоками для новых магнитных структур, поскольку каждый из них является отдельным магнитным доменом. Извлечение подобных структур и их практическое использование открывают путь к технологиям будущего. Полученные результаты предполагается использовать в процессе создания новых методов и технологий обогащения углеродистого сырья при комплексном освоении твердых полезных ископаемых в горно-промышленных районах России.

Благодарность. Работа выполнена в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) № 16-05-00460/16.



ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Т.Н. Технологические аспекты извлечения благородных и редких металлов из углеродсодержащих пород / Т.Н.Александрова, Е.Г.Панова // Записки Горного института. 2016. Т.217. С.72-79.
2. Благородные и редкие металлы в каустобилитах и перспективы их извлечения / Т.Н.Александрова, А.В.Александров, Н.В.Николаева, А.О.Ромашев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2015. № 6. С.186-197.
3. Графитовые сланцы как перспективный источник благородных металлов на Дальнем Востоке России / А.И.Ханчук, А.Н.Диденко, И.Ю.Рассказов, Н.В.Бердников, Т.Н.Александрова // Вестник ДВО. 2010. № 3. С.3-12.
4. Каждан А.Б. Математическое моделирование в геологии и разведке полезных ископаемых / А.Б.Каждан, О.И.Гуськов, А.А.Шиманский. М.: Недра, 1979. 168 с.
5. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения / В.Р.Клер, Ф.Я.Ненахова, М.Я.Шпирт и др. М.: Наука, 1988. 256 с.
6. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Под ред Н.П.Юшкина, А.М.Асхабова. СПб: Наука, 2005. 581 с.
7. Углеродизация и геохимическая специализация графитоносных пород северной части ханкайского террейна, Приморье / А.И.Ханчук, Л.Н.Плюснина, В.П.Молчанов, Е.И.Медведев // Геохимия. 2010. № 2. С.115-125.
8. Шпирт М.Я. Микроэлементы горючих ископаемых / М.Я.Шпирт, В.В.Рашевский. М.: Кучково поле, 2010. Т.5. Кн.4. 384 с.
9. Юдович Я.Э. Элементы-примеси в черных сланцах / Я.Э.Юдович, М.П.Кетрис. Екатеринбург: Наука, 1994. 304 с.
10. Юдович Я.Э. Неорганическое вещество углей / Я.Э.Юдович, М.П.Кетрис. Екатеринбург: Наука, 2002. 422 с.
11. Mossman D.J. Black shales, organic matter, ore genesis and hydrocarbon generation in the Paleoproterozoic Franceville Series, Gabon / D.J.Mossman, F.Gauthier-Lafaye, S.E.Jackson // Precambrian Research. 2005. Vol.137. Iss.3-4. P.253-272. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2005.03.005>.
12. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales / N.Tribouillard, A.Riboulleau, T.Lyons, F.Baudin // Chemical Geology. 2004. Vol.213. Iss.4. P.385-401. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.011>.
13. Natural and technological typomorphic associations of trace elements in carbonaceous rocks of the Kimkan noble metal occurrence, Far East / A.I.Khanchuk, I.Y.Rasskazov, T.N.Aleksandrova, V.S.Komarova // Russian Journal of Pacific Geology. 2012. Vol.6. N 5. P.339-348.
14. Trace element abundances in major minerals of Late Permian coals from southwestern Guizhou province, China / Junying Zhang, Deyi Ren, Chuguang Zheng, Rongshu Zeng, Chen-Lin Chou, Jing Liu // International Journal of Coal Geology. 2002. Vol.53, Iss.1. P.55-64. [http://dx.doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00164-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00164-7).

Автор Т.Н.Александрова, д-р техн. наук, заведующая кафедрой, alexandrovat10@gmail.com (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).

Статья принята к публикации 25.05.2016.



УДК 622.788

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КАЧЕСТВА УГОЛЬНЫХ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Т.Н.АЛЕКСАНДРОВА¹, А.В.РАССКАЗОВА²

¹Санкт-Петербургский горный университет, Россия

²Институт горного дела ДВО РАН, Россия

В работе охарактеризована роль угля в топливно-энергетическом балансе Дальневосточного региона и выделена проблема потерь мелочи в процессах угледобычи, транспортирования и переработки. Решение проблемы потерь угольной мелочи достигается сортировкой добываемых углей по классам крупности и получением топливных брикетов из угольной мелочи. Кратко изложены физические основы брикетирования твердых горючих ископаемых. Исследованы зависимости изменения предела прочности на сжатие топливного брикета от влажности шихты и давления брикетирования. Установлены оптимальные параметры брикетирования угольной мелочи. Приведена принципиальная технологическая схема процесса производства брикетов.

Разработанные технологические решения включают сортировку рядового угля и брикетирование угольной мелочи с вовлечением в переработку техногенных углеродсодержащих отходов гидролизного производства, а также остаточных продуктов нефтепереработки.

Ключевые слова: брикетирование, уголь, наполнитель, связующее, технологическая схема.

Как цитировать эту статью: Александрова Т.Н. Исследование зависимости качества угольных топливных брикетов от технологических параметров их производства / Т.Н.Александрова, А.В.Рассказова // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.573-577. DOI 10.18454/PMI.2016.4.573

Роль угля в топливно-энергетическом балансе Дальневосточного региона. В структуре установленной мощности энергетики Дальневосточного федерального округа 30 % занимает гидрогенерация, остальное приходится на тепловые электростанции (ТЭС). В свою очередь доля угля в топливном балансе ТЭС составляет 72 %. Основная масса добываемых углей сжигается в топках без какой-либо предварительной обработки, что приводит к огромным потерям. Особенно эти потери велики, если уголь содержит много мелочи и пыли. Механизация нарезных и очистных работ, операций навалки и транспортирования угля приводит к быстрому возрастанию мелочи в добытом угле. Содержание мелочи в настоящее время достигает 60 %. Потребители не могут производительно работать на мелком угле. Нужно учесть и тот факт, что за счет окисления, самовозгорания и распыла при хранении мелкого угля на складах гибнет 5-7 % топлива. Повышение комплексности использования угольных ресурсов Дальневосточного региона РФ может быть достигнуто сортировкой добываемых углей по классам крупности и получением топливных брикетов из угольной мелочи.

Во многих современных исследованиях в области брикетирования проявляется интерес к разработке состава топливного брикета на основе угля с добавками углеродсодержащих материалов, в том числе отходов деревообрабатывающей и угольной промышленности [5-7, 16, 18, 19].

Анализ патентной информации подтверждает высокий интерес к вопросу брикетирования твердых горючих ископаемых, особенно актуален поиск новых связующих [8, 10-13].

Исследование зависимостей качественных характеристик топливных брикетов от параметров брикетирования твердого горючего ископаемого (ТГИ) позволяет получать продукт с заданными технологическими характеристиками [2, 3].

В данной работе исследовано изменение предела прочности на сжатие топливного брикета при варьировании влажности шихты и давления прессования.

Объект исследования – топливные брикеты, изготовленные на основе углей одного из месторождений Средне-Амурского бассейна. Цель исследования – обоснование технологических решений, обеспечивающих повышение качества буроугольного сырья Дальневосточного региона РФ и вовлечение в переработку техногенных углеродсодержащих отходов.

Методика исследования. При проведении исследований реализовывались следующие методы и подходы: технологический анализ – прямое объемное определение содержания влаги (ГОСТ 27314-91); зольность твердого топлива (ГОСТ 11022-95), определение общей серы в угле (ГОСТ 8606-93; ГОСТ 6382-2001) регламентирует выход летучих веществ в углях и отходах их обогащения; азот органического вещества (ГОСТ 28743-93); теплотворная способность топлива в калориметре типа Бертло для твердого топлива (ГОСТ 147-95). Содержание органического углерода исследовалось с применением анализатора TOC-V (Shimadzy).



Физические основы брикетирования твердых горючих ископаемых. Целесообразность брикетирования угольной мелочи обусловлена его тонкодисперсным состоянием и сложностью транспортировки, невозможностью сжигания в стандартных колосниковых топках. КПД использования тепла термобрикетов составляет 75 % по сравнению с 46,7 % для рядового угля, содержащего мелочь [15]. Одна из важных характеристик качества топливных брикетов (и в целом технологического процесса брикетирования) – показатель их механической прочности. Атмосфероустойчивость и водостойкость топливных брикетов оценивается остаточной механической прочностью.

Образование брикета со связующим происходит в результате сцепления частиц угля со связующим веществом. Процесс брикетирования состоит из трех стадий:

- адсорбции связующего вещества брикетируемым материалом и образования на поверхности частиц тонкой пленки связующего;
- прессования шихты;
- затвердевания брикета при охлаждении.

Под влиянием процессов, протекающих на границе контакта связующего с поверхностью адсорбента, происходит формирование структурирующих слоев вокруг зернистого углесодержащего компонента, определяющих прочностные и другие технические характеристики топливных брикетов. При формировании структуры и прочности брикета важную роль играет толщина адсорбционного слоя и когезия связующего в тонких слоях [4]. При оптимальной толщине пленочного слоя имеют место максимальное проявление капиллярных сил и усиление адгезионного взаимодействия между частицами и связующим. Механизм образования прочных брикетов основывается на теоретических положениях физико-химической механики дисперсных систем [17].

С уменьшением крупности частиц прочность сцепления их в брикете возрастает. При избытке в угле влаги затрудняется прилипание связующего к поверхности частиц и прочность брикетов снижается. При очень сухом угле смачиваемость поверхности частиц связующим ухудшается и его расход увеличивается. Оптимальная влажность, соответствующая наименьшему расходу связующего, определяется опытным путем. Для бурых углей этот показатель достигает 20 %.

Типовая технологическая схема брикетирования угольной мелочи со связующими веществами состоит из процессов измельчения угля, сушки его до определенной влажности, смешения со связующими веществами, нагрева угольной шихты, прессования и охлаждения.

Технологические характеристики компонентов топливного брикета. Установленные технологические показатели углей Ушумунского месторождения приведены в табл.1.

Таблица 1

Технологические характеристики углей Ушумунского месторождения

Пробы	W^a , %	V^a , %	A^a , %	$S_{общ}$, %	N , %	Q_s^a , МДж/кг
Пласт 1, 1-я точка отбора, проба 1	29,61	27,62	16,99	0,41	0,35	24,25
Пласт 1, 1-я точка отбора, проба 2	26,02	26,63	19,92	0,66	0,25	22,49
Пласт 1, 1-я точка отбора, проба 3	35,78	25,59	8,37	0,42	0,43	25,13
Пласт 1, 2-я точка отбора	25,74	26,14	25,75	0,26	0,57	22,28
Пласт 1, 3-я точка отбора	21,25	22,1	35,26	0,23	0,15	20,81
Пласт 2	22,25	35,93	11,06	0,39	0,65	24,29
Пласт 3	17,78	31,01	24,6	0,35	0,31	22,41
Проба со склада углей, 1	22,01	33,68	11,65	0,31	0,46	24,05
Проба со склада углей, 2	19,74	34,81	12,14	0,32	0,54	23,65
Проба со склада углей, 3	23,09	30,18	10,13	0,39	0,64	24,51
Среднее	24,32	29,37	17,5	0,37	0,43	23,39

Примечание. W^a , V^a , A^a – влажность, выход летучих веществ и зольность на аналитическое состояние, $S_{общ}$, N – содержание серы и азота, Q_s^a – высшая теплота сгорания.

Проведенные методом ситового анализа исследования гранулометрического состава исходных проб угля выявили, что содержание тонкой пыли ($-0,2$ мм) в среднем составляет 8 % и колеблется в широких пределах: от 3 до 14 % (табл.2), что предопределяет целесообразность использования бурых углей Ушумунского месторождения для изготовления брикетов.

Лигнин (отходы одного из гидролизных заводов Хабаровского края) обладает пористой структурой, что улучшает кинетику сгорания топливного брикета.

Результаты технического анализа лигнина, следующие, %: W^r – 58,7; W^a – 61,8; V^a – 29,5; V^{daf} – 28,8; A^a – 0,65; A^r – 0,7; A^d – 1,7; $S_{общ}$ – 1,1; N – 0,57; Q_s^a – 16,6 МДж/кг.

Таблица 2

Гранулометрический состав исходного Ушумунского угля

Крупность	Содержание класса, %									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
+ 3	33,99	60,61	60,07	65	71,97	43	62,30	42,6	63,99	69
–3 + 2	6,51	3,85	3,88	4,27	5,06	6,15	4,22	3,88	5,26	7,2
–2 + 1	18,13	12,47	10,77	9,58	7,96	10,52	13,10	14,37	10,1	6,88
–1 + 0,5	16,2	8,29	9,83	8,33	7,13	16,2	6,29	9,83	8,12	7,13
–0,5 + 0,2	13,08	6,76	8,91	8,38	4,93	12,91	5,22	15,65	7,24	3,15
–0,2 + 0,1	4,12	2,25	3,11	2,19	1,42	4,12	3,10	7,17	2,03	2,34
–0,1 + 0	7,97	5,77	3,43	2,25	1,53	7,1	5,77	6,5	3,26	4,3
Итого	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Низкая зольность и высокая теплота сгорания (табл.3) также являются факторами, положительно влияющими на качественные характеристики топливного брикета.

Лигнинохранилища в определенных условиях склонны к самовозгоранию, что свидетельствует о необходимости их переработки.

Изыскание новых, более экономичных и высококачественных связующих материалов – одна из важнейших проблем. Предлагается при изготовлении буроугольных топливных брикетов применять в качестве связующего вещества битум нефтяной марки БНД 90/130, представляющий собой остатки вакуумной ректификации Хабаровского нефтеперерабатывающего завода. В ИГД ДВО РАН разработаны состав для получения топливных брикетов и способ брикетирования [9, 14].

Установление оптимальных параметров брикетирования угольной мелочи. Установлен характер влияния влажности брикетируемой шихты на прочностные характеристики топливных брикетов. В проведенном испытании приняты: давление прессования 160 МПа; состав топливного брикета – уголь 74 %, технический гидролизный лигнин – 11 %, связующее – 15 %. Установленная зависимость между влажностью шихты и прочностью брикета на сжатие представлена на рис.1.

Методом дифференцирования исследуем функцию на точки экстремума и определяем оптимальное значение влажности, равное 4,9 %.

Проведены испытания брикетов на влагостойкость при варьировании содержания связующего от 5 до 25 % (содержание лигнина постоянно $L = 11$ %). Испытания выявили, что оптимальное содержание связующего в топливном брикете составляет 15-17 %, дальнейшее увеличение доли связующего нецелесообразно по эколого-экономическим соображениям.

Определено влияние давления прессования на прочностные характеристики брикетов. Зависимость прочности брикетов на сжатие RC при содержании связующего компонента 10 и 15 % ($B = 10$ и $B = 15$ %, количество наполнителя – технического гидролизного лигнина – 11 %) от давления прессования представлена на рис.2.

При исследовании зависимости предела прочности брикетов на сжатие от давления прессования на экстремум для 15 %-ного содержания связующего выявлен максимум

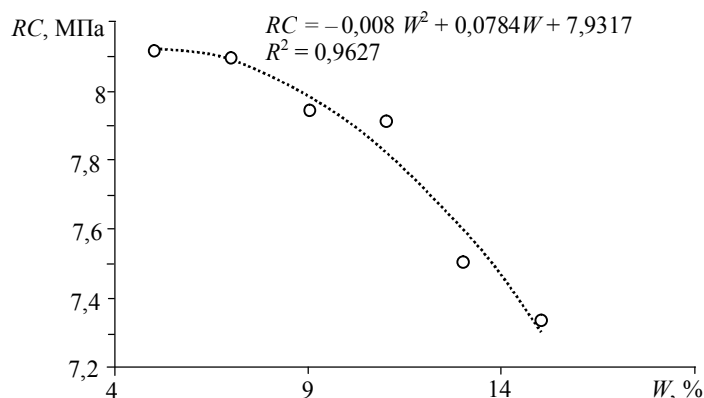


Рис.1. Зависимость прочности брикета на сжатие от влажности шихты

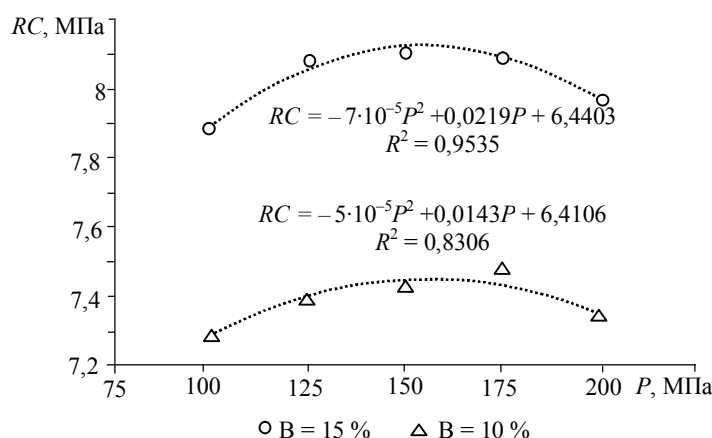


Рис.2. Зависимость прочности брикетов на сжатие от давления прессования при варьировании содержания связующего

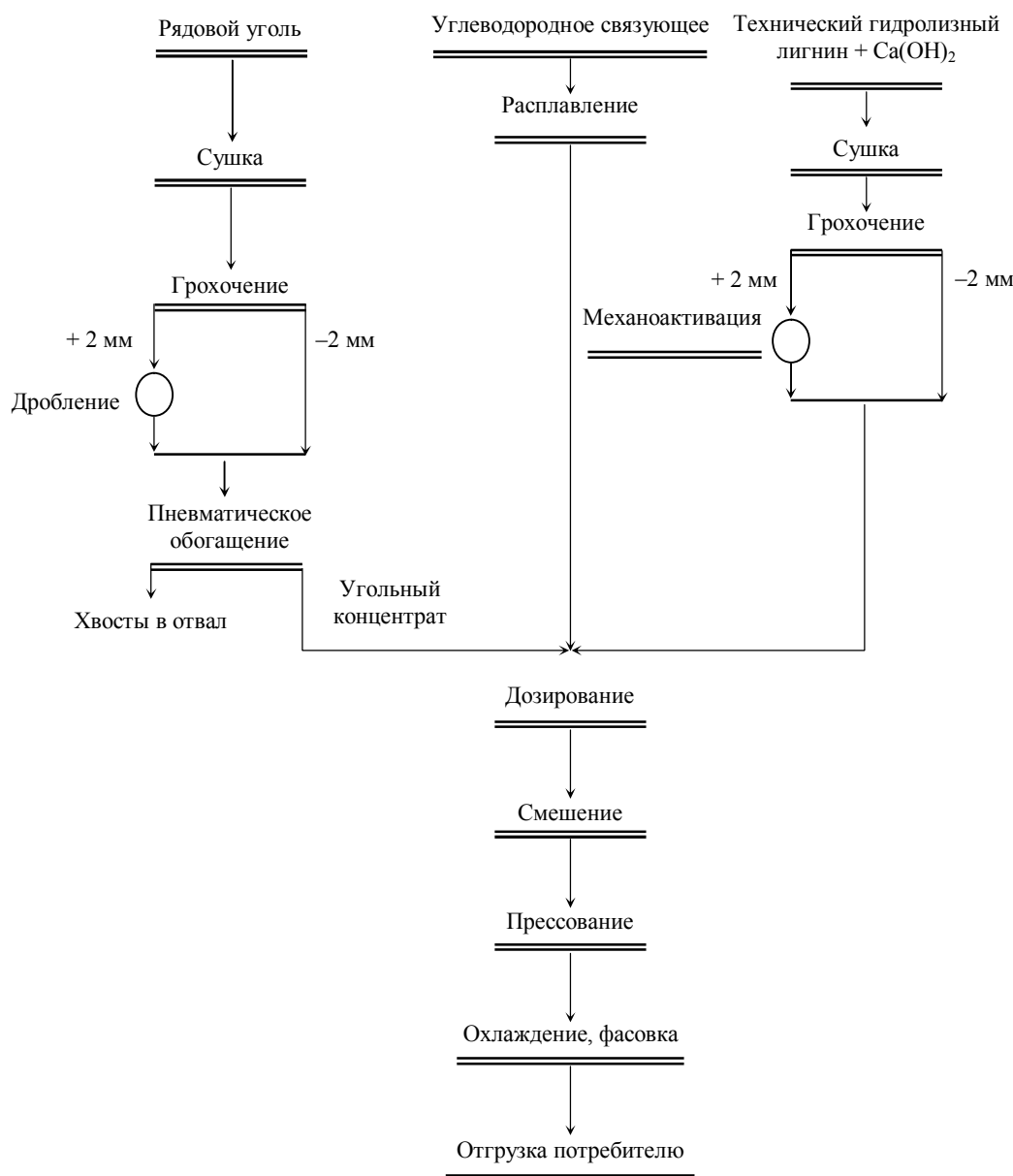


Рис.3. Принципиальная технологическая схема процесса производства брикетов

в точке, соответствующей давлению прессования $P = 156$ МПа. При округлении получаем оптимальное значение давления прессования – 160 МПа, при более высоком давлении наблюдается перепрессовка материала, а более низкое давление не обеспечивает требуемую прочность [1]. При 10 %-ном содержании связующего прочность брикета не достигает нормативного значения (7,5 МПа, ГОСТ 8584-67), оптимум соответствует $P = 143$ МПа.

Принципиальная технологическая схема производства топливных брикетов. Последовательность технологических операций для получения топливных брикетов представлена на рис.3. После сушки из угольной мелочи отделяют мелкую фракцию (-2 мм), надрешетный продукт дробят. ТГЛ сушится и подвергается механоактивации с введением гашеной извести. Применяемый в качестве связующего остаточный продукт нефтепереработки расплавляется, затем все компоненты направляются на дозирование и смешение и после охлаждения (до 45 °С) брикетируются на штемпельном прессе. Брикетты охлаждаются, фасуются и отгружаются потребителю [20].

Повышение качества буроугольного сырья Дальневосточного района РФ при предложенном подходе достигается за счет отсева и брикетирования угольной мелочи и вовлечения в переработку отходов гидролизной и нефтеперерабатывающей промышленности, в результате получается кусковое влагостойкое топливо с повышенной теплотой сгорания.



Выводы

На основе технологических характеристик ископаемого угля разработана технология получения топливных брикетов с подбором технологического режима и оптимального компонентного состава, обеспечивающего необходимую прочность и низкое влагопоглощение брикетов. Получены зависимости предела прочности на сжатие топливных брикетов от параметров брикетирования шихты, что позволяет управлять процессом брикетирования и получать продукт с заданными технологическими характеристиками.

Разработан инновационный состав топливного брикета, предусматривающий использование сырья угольной, гидролизной и нефтеперерабатывающей промышленности. Конечная продукция характеризуется высокими качественными показателями. Таким образом, в ходе исследования обоснованы технологические решения по получению высококачественного кускового твердого топлива из угольной мелочи и отходов производств Дальневосточного региона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Т.Н. Разработка технологии брикетирования бурого угля на основе связующей композиции из отходов / Т.Н.Александрова, А.В.Рассказова, К.В.Прохоров // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. № 9. С.284-289.
2. Аринова С.К. Исследование технологии получения угольных брикетов с заданными физико-механическими характеристиками в лабораторных условиях / С.К.Аринова, Б.Б.Саркенов, Ж.А.Ашкеев // Современные научные исследования и инновации. 2015. № 1-5 (49). С.127-133.
3. Буравчук Н.И. Влияние технологических параметров на качество топливных брикетов из мелкозернистых угольных отходов / Н.И.Буравчук, О.В.Гурьянова // Химия твердого топлива. 2015. № 5. 25 с.
4. Елишев А.Г. Брикетирование угля со связующими. М.: Недра, 1972. 216 с.
5. Ефимов В.И. Изготовление брикетов из угольных шламов обогатительных фабрик / В.И.Ефимов, И.Б.Никулин // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. № 943. С.26-32.
6. Исследование возможности получения топливных брикетов из угольной мелочи, отходов углеобогащения и деревообрабатывающей промышленности / Л.А.Антоненко, Е.В.Пилипенко, К.И.Домнин, Е.П.Вольнкина, А.Е.Аникин // Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения: Тр. Всероссийской научн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Новокузнецк. 2012. С.188-190.
7. Получение топливных брикетов из тонкодисперсных отходов угледобычи и углепереработки / А.В.Папин, А.Ю.Игнатова, А.В.Неведнов, Т.Г.Черкасова // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2015. № 5. С.43-49.
8. Пат. 2326159 РФ. МПК C10L 5/14, C08L 95/00. Сапропелесодержащее связующее для брикетирования бурого угля / Л.А.Петрова, О.Н.Буренина, В.Г.Латышев, С.Н.Попов, Л.Я.Морова. Оpubл. 10.06.2008. Бюл. № 16.
9. Пат. 2455345 РФ. МПК C10L5/16. Способ брикетирования бурого угля / А.В.Рассказова, Т.Н.Александрова. Оpubл. 10.07.2012. Бюл. № 19.
10. Пат. 2467059 РФ. МПК C10L 5/14, C10L 5/10. Смолистое связующее для получения угольных брикетов / Т.В.Шевченко, Ш.А.Файрушин, Е.В.Ульрих, А.С.Чуйков. Оpubл. 20.11.2012. Бюл. № 32.
11. Пат. 2472845 РФ. МПК C10L 5/00, C10L 5/14, C10L 5/10. Состав химически полученного связующего для производства угольных брикетов / Т.В.Шевченко, Ш.А.Файрушин, Е.В.Ульрих, В.П.Амеленко. Оpubл. 20.01.2013. Бюл. № 2.
12. Пат. 2473671 РФ. МПК C10L 5/00, C10L 5/14, C10L 9/10, C10L 5/02, C10L 5/10. Способ получения угольных брикетов / Т.В.Шевченко, Ш.А.Файрушин, Е.В.Ульрих, В.С.Фролов. Оpubл. 20.11.2012. Бюл. № 32.
13. Пат. 2467060 РФ. МПК C10L 5/14, C10L 5/10. Комплексное связующее для получения угольных брикетов / Т.В.Шевченко, Ш.А.Файрушин, Е.В.Ульрих, Ю.С.Мидуница. Оpubл. 20.11.2012. Бюл. № 32.
14. Пат. 2537559 РФ. МПК C10L5/02, C10L5/10, C10L5/14. Состав для получения топливного брикета / А.В.Рассказова, Т.Н.Александрова. Оpubл. 10.01.2015. Бюл. № 1.
15. Петрова Г.И. Электрохимическая переработка бурых углей / Г.И.Петрова, М.И.Бычев. Якутск: ЯФ СО РАН, 2001. 168 С.
16. Разработка технологии брикетирования низкосортной угольной мелочи с продуктами переработки биомассы чертополоха / А.И.Исманжанов, Т.Д.Джолдошева, Ч.А.Адылов, Р.Ш.Салимов // Приоритетные направления развития науки и образования. 2016. № 1 (8). С.245-251.
17. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. М.: Наука, 1979. 384 с.
18. Серегин А.И. Прогрессивный алгоритм создания технологий производства брикетов из угольных шламов / А.И.Серегин, Е.Г.Горлов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2008. № 3. С.244-246.
19. Сухомлинов Д.В. Технологии изготовления топливных брикетов с низкой температурой воспламенения из отходов угольной промышленности / Д.В.Сухомлинов, В.Б.Кусков // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельные статьи. 2013. № 5. С.14-17.
20. Rasskazova A.V. The increase of effectiveness of power utilization of brown coal of Russian Far East and prospects of valuable metals extraction / A.V.Rasskazova, N.A.Lavrik, T.N.Alexandrova // Eurasian Mining. 2014. N 1. P.25-27.

Авторы: Т.Н.Александрова, д-р техн. наук, заведующая кафедрой, alexandrovat10@gmail.com (Санкт-Петербургский горный университет, Россия), А.В.Рассказова, канд. техн. наук, научный сотрудник, annbot87@mail.ru (Институт горного дела ДВО РАН, Россия).

Статья принята к публикации 25.05.2016.



УДК 621.746.58.001.57

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОСТИ НИЗКОСОРТНЫХ УГЛЕЙ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ МЕТАЛЛОВ

В.Ю.БАЖИН

Санкт-Петербургский горный университет, Россия

В связи с неустойчивой ситуацией на мировом рынке нефти уголь становится основным источником органического сырья для химической и металлургической промышленности. Ископаемые угли способны накапливать значительное количество элементов и примесей, нередко достигающих промышленно значимых концентраций. Ресурсы скандия и других редких элементов только в угольных месторождениях Сибири способны обеспечить его мировые потребности на несколько десятилетий. В работе решаются комплексные задачи, связанные с извлечением оксидов металлов по разработанной схеме обогащения для обеспечения необходимого уровня термопластичности, который определяет качество и характеристики металлургического кокса.

В лабораторных условиях проведены опыты по обогащению высокозольных углей, содержащих в своем составе наибольшее количество металлов. При помощи модернизированного пластометра Гизелера определены значения термопластичности. При современных технологиях и оборудовании на базе отдельных месторождений можно создать рентабельное производство обогащенных коксующихся углей при попутном извлечении редких металлов. Доказано, что наиболее перспективно извлечение из углей скандия и комплекса редких металлов в виде оксидов.

Ключевые слова: уголь, кокс, обогащение, редкие металлы, скандий, термопластичность, углехимия, селективное извлечение.

Как цитировать эту статью: Бажин В.Ю. Изменение термопластичности низкосортных углей при селективном извлечении металлов // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.578-581. DOI 10.18454/PMI.2016.4.578

Введение. В настоящее время при резком снижении цен на нефть уголь становится основным сырьевым источником металлургической и электродной промышленности. В связи с этим технологии, связанные с неэнергетическим использованием ископаемых углей, нуждаются в существенной разработке. Известно [9, 11, 12], что ископаемые угли способны накапливать значительное количество элементов и примесей, процентное содержание которых часто достигает промышленно значимые для переработки концентраций. В отечественных месторождениях углей известны высокие концентрации германия, золота, платины, скандия и других металлов. Сибирские угли, особенно Кузбасского бассейна, имеют более высокие значения содержания металлов по сравнению с глобальным угольным кларком. При современных технологиях обогащения и концентрирования элементов с использованием высокопроизводительной техники на базе отдельных месторождений можно создать рентабельное производство по извлечению редких металлов. Анализ показывает, что наиболее перспективным является извлечение из углей Ge, Sc, Au, а также комплекса литофильных редких металлов (Ta, Nb, Zr, Hf, Y, лантаноидов) [2]. С другой стороны, аномальное содержание скандия и иттрия характерно и для бурых углей отдельных месторождений Канско-Ачинского бассейна, поэтому они являются одними из наиболее перспективных элементов для извлечения из углей в процессе обогащения [6, 8, 10].

Существуют технологические и экономические предпосылки для повышения качества добываемых в России углей за счет их глубокой переработки, обогащения при селективном извлечении различных металлов, что позволяет получать дополнительно ценную углехимическую продукцию и сырье, в частности для металлургии.

Известно, что редкоземельные и редкие металлы определяют уровень термопластичности угля, который в конечном итоге влияет на характеристики коксующихся углей и их поведение во время процесса коксования [4, 14-17].

В работе рассматривается технология селективного извлечения оксидов некоторых металлов из низкосортных углей сибирского кластера с наиболее высокими значениями металлов при характерном изменении уровня термопластичности угольного материала после изменения значения концентрации каждого химического элемента (металла).

Методика и техника эксперимента. Существующие технологии обогащения низкокачественного угля с высоким содержанием летучих компонентов и серы непригодны для металлургического направления при использовании в обычных углеродно-композитных способах, но для получения обогащенного угля могут быть применимы для попутного извлечения высококачественных оксидов различных металлов при обработке органическими растворителями.

В лабораторных условиях проведены опыты по обогащению низкокачественного угля с высоким выходом летучих компонентов с наибольшим содержанием металлов в своем составе [3, 4]. В качестве исходного материала (сырья) использовали уголь с низкой термопластичностью – битуминозный и антрацитовый. С каждой партии было отобрано по пять проб с нескольких угольных месторождений.

В таблице представлено содержание наиболее значимых элементов для извлечения (скандий, иттрий, самарий, иттербий).

Исследуемые образцы (80-100 г) подвергали обработке по разработанной технологической схеме [3-5] органическим растворителем с целью получения углеродсодержащего материала для последующего восстановления из оксидов до металлизированного состояния.

На первой стадии готовили растворы с различными марками углей, для того чтобы определить степень извлечения некоторых металлов. После деметаллизации изучали свойства обогащенного угля и степень его пригодности для металлургических производств. На этапе экстрагирования выдерживали раствор при заданной температуре и скорости нагрева. В течение всего процесса суспензию продували кислородно-воздушной смесью для извлечения компонентов и удаления растворителя из экстракционной смеси путем выпаривания с получением обогащенного угля в твердой форме. При этом основная часть оксидов металлов переходила в экстракт. На заключительной стадии смесь проходила стадию компаундирования, на которой смешивали экстрагированный уголь и остаточный уголь для получения обогащенного угля, уже имеющего высокий уровень термопластичности. Органический растворитель удаляли путем выпаривания и затем возвращали его для повторного использования на этап приготовления суспензии.

Для реализации существующих стандартных способов обогащения угля в вертикальных шахтных печах (доменных печах) при использовании растворителей с компонентами, содержащими донор водорода, требуется, чтобы углеродсодержащий материал обладал высоким сопротивлением нагрузкам и термопластичностью [4].

Наряду с решением вопроса извлечения металлов, также существует необходимость получения высокопрочного кокса после обогащения металлоносных углей. Кокс получают посредством коксования смеси углей – смеси различных типов коксующихся углей, которые измельчают в коксовой батарее. Во время коксования коксующийся уголь размягчается и плавится при температуре 300-550 °С, в это же время летучие вещества высвобождаются с образованием газа, который вызывает набухание, при этом частицы слипаются вместе с получением массы низкотемпературного кокса. После этого кокс уплотняется в ходе повышения температуры ≈ 1000 °С, с получением жесткого кокса (коксового пирога). Таким образом, адгезивность термопластичного угля сильно влияет на такие свойства, как прочность кокса и диаметр частиц после коксования.

Для улучшения адгезии коксующегося угля (смеси углей), как правило, принимают способ получения кокса, в котором смесь углей смешивают со спекающей добавкой, которая демонстрирует высокую текучесть при температуре, когда уголь начинает размягчаться и плавиться. В работе в качестве спекающих добавок использовали каменноугольную смолу, нефтяной пек, угли селективной очистки и экстракционные угли. Подобно углю, адгезивность этих спекающих добавок в термопластичном состоянии сильно влияет на свойства кокса после коксования.

Для моделирования термопластичных свойств угля в коксовой батарее известны способы исследования способности к набуханию угля, которые достигают улучшения моделирования свойств газопроницаемости, генерируемой во время пластификации угля. Для испытания очищенных от металлов углей на пластометрические показатели брали навеску угля 100 ± 1 г, измельченного до крупности $< 1,5$ мм. Замеры толщины пластического слоя проводили при помощи модернизированного пластометра Гизелера [5] (рис. 1).

Содержание некоторых редких элементов в углях с разных партий

Угольный бассейн, месторождение	Содержание элементов, г/т			
	Sc	Y	Sm	Yb
Кузнецкий	3,9	15,4	2,6	1,3
Минусинский	8,2	13,76	2,2	1,1
Западно-Сибирский	16,0	17,0	2,5	2,1

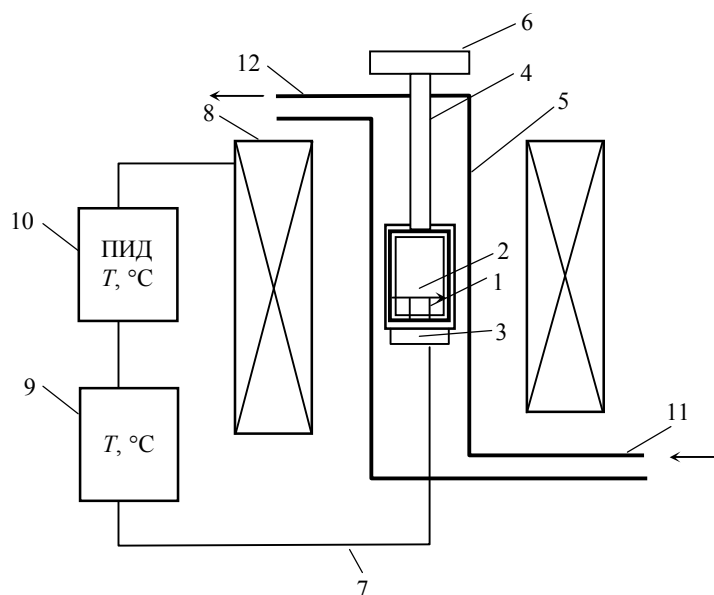


Рис. 1. Модернизированный пластометр

1 – образец; 2 – материал со сквозными отверстиями от верхней до нижней поверхности; 3 – емкость; 4 – стержень для детектирования давления; 5 – рукав; 6 – датчик нагрузки; 7 – термометр; 8 – нагревательный элемент; 9 – датчик температуры; 10 – контроллер температуры; 11 – вход для газа; 12 – выход для газа

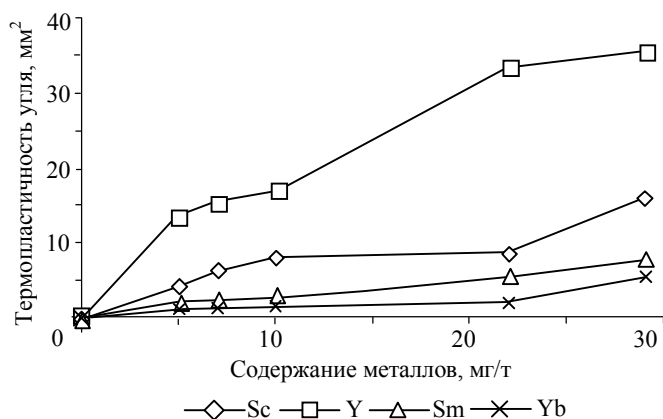


Рис.2. Зависимость термопластичности углей от содержания металлов

Метод определения показателей термопластичности основан на свойстве спекающихся углей размягчаться при нагревании их без доступа воздуха и в интервале температур 350–470 °С переходить в пластическое состояние, а при дальнейшем повышении температуры нагрева в печи образовывать кокс [1, 13].

На рис.2 представлены зависимости увеличения уровня термопластичности для различных исследуемых образцов. Самое высокое изменение термопластичности наблюдается при извлечении иттрия и в некоторой степени скандия. Изменение содержания иттербия практически не влияет на свойства углей.

Для выделения и концентрирования металлов проводили смешение порций обогащенного

угля с оксидами металлов. Полученную смесь восстанавливали в лабораторной вращающейся печи. На этом заключительном этапе проходят следующие процессы: нагрев восстановленной смеси в печи для агломерирования оксидов металла; перегрузка в шахтную печь и плавление для разделения металла и шлака; последовательный слив изложницы. При использовании комплексной технологии максимальная степень извлечения скандия составила 1,2 мг/100 г, иттрия – 2,5 мг/100 г, самария – 0,54 мг/100 г, иттербия – 0,15 мг/100 г.

Выводы

Проблема обеспечения промышленности цветными и редкими металлами в России усугубляется из-за сложной социально-экономической ситуации. При современных технологиях на базе отдельных месторождений можно создать рентабельное производство по извлечению редких металлов. Наиболее перспективно извлечение из углей скандия и некоторых редкоземельных элементов. Ресурсы скандия и иттрия, содержащиеся в кузбасских углях, способны обеспечить его мировые потребности на несколько десятилетий.

Предлагаемая технологическая схема обогащения низкосортных углей для получения коксующихся углей с заданными значениями термопластичности может быть адаптирована для металлосодержащих углей. Комплексная переработка угольной смеси с органическими растворителями при различных условиях термообработки полученных смесей позволяет одновременно с обогащением концентрировать металлы в растворителе и затем восстанавливать на другом этапе. Выбранные режимы обеспечивают извлечение оксидов, а также улучшают свойства углей, в особенности термопластичность, по которой можно контролировать степень извлечения РЗМ.

Имеющихся ресурсов достаточно для создания на базе месторождения крупного производства по попутной добыче Y, Sc и других элементов и примесей.

Благодарность. Работа выполнена в рамках международного гранта Российского научного фонда по приоритетному направлению деятельности РНФ «Проведение исследований международными научными коллективами» (совместно с Департаментом науки и технологий Министерства науки и технологий Республики Индия – DST).

ЛИТЕРАТУРА

1. Агроскин А.А. Лабораторные работы по химии и технологии угля / А.А.Агроскин, Е.Ф.Панина. М.: Высшая школа, 1961. 134 с.
2. Арбузов С.И. Металлоносность углей Сибири // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т.311. № 1. С. 77-83.
3. Бажин В.Ю. Повышение эффективности обогащения низкосортных углей при селективном извлечении металлов / В.Ю.Бажин, А.А.Пятернева // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2015. № 5 (специальный выпуск). С.153-160.
4. Воздействие на структуру и свойства углей при экстремальной термообработке / В.Ю.Бажин, Ф.Ю.Шариков, Р.Ю.Фещенко, Е.О.Судницин // Международный научно-исследовательский журнал. 2015. № 7(38). Ч.1. С.13-15.



5. Гагарин С.Г. Взаимосвязь показателей структуры и термopластичности углей // Кокс и химия. 2002. № 9. С.3-9.
6. Кетрис М.П. Неорганическая геохимия углей. Аналитическая библиография, 1800-2006 гг. / М.П.Кетрис, Я.Э.Юдович. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 252 с.
7. Крюкова В.Н. Распределение скандия в веществе углей Восточной Сибири / В.Н.Крюкова, Н.Г.Вязова, В.П.Латышев // Химия твердого топлива. 2001. № 3. С.73-76.
8. Ломашев И.П. Германий в ископаемых углях / И.П.Ломашев, Б.И.Лосев. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 258 с.
9. Обработка углей различных месторождений перед использованием в водных смесях / А.Н.Теляков, В.Ю.Бажин, А.А.Пятернева, В.В.Сергеев // Международный научно-исследовательский журнал. 2015. № 7 (38). Ч.2. С.62-65.
10. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна / С.И.Арбузов, В.В.Ершов, А.А.Поцелуев, Л.П.Рихванов. Кемерово: Кузбассвуиздат, 2000. 248 с.
11. Юдович Я.Э. Ценные элементы и примеси в углях / Я.Э.Юдович, М.П.Кетрис / УрО РАН. Екатеринбург, 2006. 538 с.
12. Юдович Я.Э. Неорганическая геохимия угля: аспекты теории / Я.Э.Юдович, М.П.Кетрис. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 55 с.
13. Marika Nel. Proposed methods to study the influence of trace metals on sintering and agglomeration of different coal feeds // 24th Annual International Pittsburgh Coal Conference. 2007. 10-14 September. Johannesburg, South Africa. P.234-245.
14. Ren D., Zhao F., Wang Y., Dai S et al. Geochemistry of elements in coal. China. 2006. 556 p.
15. Environmental aspects of trace elements in coal / Editor D.Swaine, F.Goodarzi // Rluwer Acad. Dordrecht. London, 1995. 313 p.
16. Querol X. Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large power station / X.Querol, J.L.Fernandez-Turiel, A.Lopez-Soler // Fuel. 1995. Vol.74. N 3. P.331-343.
17. Zhao Z.G. Geochemistry of rare earth elements of coal in Huaibei coalfield / Z.G.Zhao, X.Y.Tang, B.F.Li // Geochimica. 2000. Vol.29. № 6. P.578-583

Автор В.Ю.Бажин, д-р техн. наук, заведующий кафедрой, bazhin-alfoil@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).

Статья принята к публикации 25.05.2016.



УДК 662.818

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ

В.Б.КУСКОВ, В.Ю.БАЖИН

Санкт-Петербургский горный университет, Россия

Многие виды углеродсодержащих органических веществ и всевозможные маловостребованные углеродсодержащие продукты или отходы можно использовать для производства тепловой энергии.

Разработана технология получения легковоспламеняющихся брикетов на основе каменного угля. Эти брикеты имеют специальный зажигательный слой. Такой слой легко воспламеняется от низкоэнергетических источников тепла (например, спички), затем горение охватывает основную часть брикета.

Использование в качестве углеродсодержащих компонентов угольных шламов и бумажных отходов, выступающих в качестве связующего вещества, дает возможность получить простой в изготовлении и по составу топливный брикет и одновременно утилизировать угольные и бумажные отходы. Эти брикеты также могут иметь специальный зажигательный слой.

В технологии получения топливных брикетов из древесных и сланцевых отходов брикетирование проводилось без связующих веществ, так как древесные продукты выступали в качестве связующего.

Таким образом, разработаны технологии получения топливных брикетов из различных видов маловостребованных углеродсодержащих материалов. Брикеты предназначены для бытовых котлов, каминов, различных бытовых печей, для приготовления пищи, обогрева жилых и хозяйственных помещений, для бытовок и т.п.

Ключевые слова: маловостребованное углеродсодержащее сырье, брикетирование, топливные брикеты, угольные шламы, бумажные отходы, отходы деревообработки, отходы сланцепереработки.

Как цитировать эту статью: Кусков В.Б. Использование различных видов углеродсодержащего сырья для получения тепловой энергии / В.Б.Кусков, В.Ю.Бажин // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.582-586. DOI 10.18454/PMI.2016.4.582

Введение. Многие виды твердых углеродсодержащих органических веществ и всевозможные маловостребованные углеродсодержащие продукты или отходы можно использовать для производства тепловой энергии. Важнейшим из них является уголь, запасы которого на земле весьма велики (они существенно превышают запасы нефти и газа). При добыче, транспортировке, обогащении, складировании и переработке угля образуется большое количество всевозможных отходов или маловостребованных продуктов, обычно это достаточно мелкие фракции (отсевы, просыпи, шламы и т.п.). При использовании их для отопления большая часть топлива пропадает впустую, просыпаясь сквозь колосники. Также часть угля спекается и затрудняет доступ воздуха в топку, при этом интенсивность горения снижается. Поэтому такие продукты, как правило, не используются и существенно загрязняют окружающую среду. В настоящее время накоплены их огромные запасы. Между тем по своим качественным характеристикам они обычно не уступают добываемым углям.

Кроме того, нами рассмотрена возможность получения тепловой энергии и из таких углеродсодержащих материалов, как бумажные, древесные, сланцевые отходы. Все они обычно также представлены мелкими частицами.

Самым доступным, технически изученным методом переработки вышеупомянутых маловостребованных продуктов и отходов, является их брикетирование со связующими веществами. Брикетирование – процесс механической или термомеханической обработки мелких слабоструктурных руд, концентратов и отходов производства с целью получения из них брикетов – кусков геометрически правильной единообразной формы и постоянных размеров. От других способов окускования брикетирование отличается простотой процесса и дешевизной [1, 3, 4, 18].

По назначению топливные брикеты бывают бытовые и промышленные. Промышленные брикеты используют как сырье для полукоксования и коксования, а также как индустриальное топливо. Каменноугольные брикеты могут выполнять функцию теплоизоляционного материала и основного сырья для получения различных видов электродов.

Брикетное производство позволяет: получать высокосортное и транспортабельное топливо улучшенного качества; сокращать потери угля при хранении, перевозках и сжигании; предотвращать самовозгорание углей; привлекать для коксования дополнительные ресурсы неспекающихся марок углей; использовать низкокачественные местные виды топлива; повышать темпы добычи бурых углей с целью их использования для энергетики и технологической переработки; вовлекать в использование и соответственно сокращать количество всевозможных отходов, в частности органических.



В статье рассмотрена возможность получения бытовых топливных брикетов из различных видов углеродсодержащего сырья. Основным потребителем бытовых брикетов является население.

Проведенные исследования. Была разработана технология получения особых видов бытовых топливных брикетов – брикетов с низкой температурой воспламенения, зажигаемых от низкоэнергетических источников тепла на основе каменного угля. Получение таких брикетов возможно, например, путем формования брикетов, имеющих как основную, являющуюся источником получения тепловой энергии часть, так и специальную зажигательную. Зажигательная часть воспламеняется, например, от спички, затем воспламеняет основную часть. Брикеты изготавливались с применением различных видов органических связующих веществ. Для повышения полноты сгорания и снижения вредных выбросов в атмосферу в брикетах была сделана сквозная перфорация. Брикеты могут иметь различную форму [8, 12-15].

Также был проведен комплекс исследований, в которых в качестве углеродсодержащих компонентов шихты использовались угольные шламы и бумажные отходы. В результате этого можно получить простой в изготовлении и по составу топливный брикет и одновременно утилизировать угольные и бумажные отходы. Угольные шламы повышают теплотворную способность топливного брикета. Бумажные отходы одновременно являются и связующим, и горючим компонентом. Влажность исходной шихты составляет 8-10 %. Брикеты формовались методом экструзии. Брикет имеет продольное отверстие, площадь поперечного сечения которого составляет 25-40 % от площади поперечного сечения брикета. Это улучшает сгорание брикета. Отверстие площадью поперечного сечения менее 25 % от площади поперечного сечения брикета уменьшает полноту сгорания брикета из-за недостаточного притока воздуха. Отверстие площадью поперечного сечения более 40 % не увеличивает полноту сгорания, чрезмерно увеличивает объем брикета (без увеличения калорийности), понижает прочность брикета. Размеры брикетов могут меняться в достаточно широких пределах. Оптимальное количество угольных шламов в брикете 30-60 %, а бумажных отходов – 40-70 %. При содержании угольных шламов более 60 % снижается прочность брикета и они труднее загораются. При содержании угольных шламов менее 30 % и бумажных отходов более 70 % понижается теплотворная способность топливного брикета. Механическая прочность брикетов определялась количеством падений с высоты 1,5 м, которые выдерживали брикеты.

Результаты испытаний бумажно-угольных брикетов:

Шламы, %	30	35	40	45	50	55	60
Бумажные отходы, %	70	65	60	55	50	45	40
Количество падений без существенного разрушения . . .	11	11	10	8	8	6	4

Также были изготовлены брикеты, которые имели специальный зажигательный слой (содержащий, например, нитраты), который легко воспламеняется от низкоэнергетических источников тепла (например, спички), затем горение охватывает основную часть брикета. Брикеты были сформированы экструдером, имеющим зоны перемешивания и прессования. Нитраты впредссывались в основной слой в сухом виде, во внешнюю поверхность брикета за счет работы дополнительного шнека подпрессовщика. В зоне прессования брикет упрочняется и выходит из экструдера, имеющего прочность, достаточную для его транспортировки на сушку. Брикеты после сушки легко воспламенялись, устойчиво горели и фактически не выделяли дым. Такой брикет очень удобен в использовании. Также возможно совместное использование брикетов с зажигательным слоем и без него при примерном соотношении 1:10. В этом случае легковоспламеняющийся брикет с зажигательным слоем воспламеняет брикеты без зажигательного слоя. При этом достигается существенная экономия, так как брикеты с зажигательным слоем дороже, чем без него [7, 10, 16, 17].

В том случае, когда угольные шламы имели повышенное содержание золы, они подвергались предварительному обогащению с использованием концентрационного стола [9] или обогатительного гидроциклона специальной конструкции [11].

В ходе процессов деревообработки образуется большое количество мелких продуктов (стружки, опилки, продукты пылеулавливания и т.п.). Это фактически отходы. Такие продукты практически не используются, они наносят вред окружающей среде, создают пожарную опасность. Аналогичная картина наблюдается и при переработке горючих сланцев. И древесные, и сланцевые отходы могут быть использованы для получения энергоносителей. Один из способов переработки этих отходов – брикетирование.

С каждым годом область применения топливных брикетов и гранул с использованием отходов деревообработки увеличивается. Утилизация отходов на данный момент носит не менее важный ха-

ракти для производителя, чем производство самой продукции. С другой стороны, существует проблема утилизации отходов сланцевого производства. Однако брикеты только из отходов сланцевого производства имеют недостаточную механическую прочность. Поэтому научно-технический интерес представляет изучение возможности брикетирования сланцевой мелочи с отходами деревопереработки и использования полученных брикетов в качестве альтернативного теплоносителя.

Был проведен комплекс исследований по получению топливных брикетов из продуктов деревообработки и сланцепереработки [2, 5, 6].

В качестве шихты для получения брикетов использовались отходы деревообработки, а также продукты пылеулавливания процессов деревообработки и сланцепереработки в различных пропорциях. Экспериментальные исследования показали, что оптимальное соотношение отходов деревообработки, продуктов пылеулавливания процессов деревообработки и сланцепереработки колеблется от 10:40:50 до 20:60:20.

Содержание продуктов процессов деревообработки менее 10 % не позволяет утилизировать их в достаточном количестве, более 20 % снижает прочность и калорийность брикетов. Содержание продуктов пылеулавливания процессов деревообработки менее 40 % снижает прочность брикетов, более 60 % – калорийность брикетов не повышая прочности. Содержание продуктов пылеулавливания процессов сланцепереработки менее 20 % снижает калорийность брикетов, более 50 % – прочность брикетов.

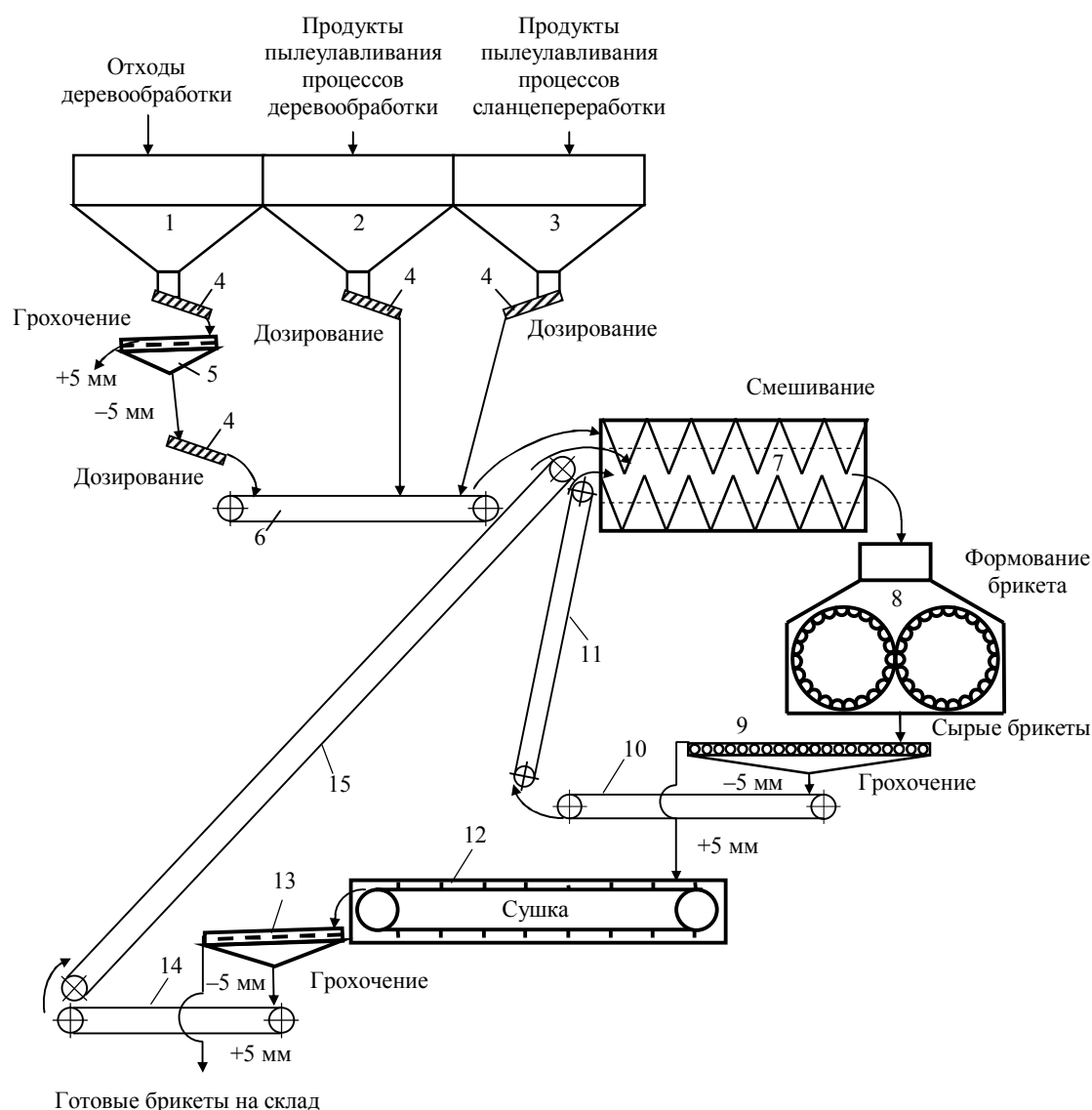


Схема цепи аппаратов процесса производства брикетов



В качестве компонентов шихты брикетов использовались отходы деревообработки, продукты пылеулавливания деревообрабатывающего предприятия и продукты пылеулавливания ОАО «Завод «Сланцы». Брикетирование производилось без связующих веществ, так как древесные продукты выступали в качестве связующего. Это существенно упрощает и удешевляет технологию изготовления. Техническая схема цепи аппаратов процесса производства брикетов приведена на рисунке.

Исходное сырье для производства брикетов загружается в накопительные бункера 1, 2, 3. Из бункера 1 отходы деревообработки шнековым питателем 4 транспортируются на грохочение 5, где выделяется крупный (который может быть использован как бытовое топливо) и мелкий продукт, который после дозирования шнековым питателем-дозатором попадает на сборный конвейер 6. Продукты пылеулавливания процессов деревообработки шнековым питателем-дозатором подаются (с одновременным дозированием) на сборный конвейер 6, то же самое происходит и с продуктами пылеулавливания процессов сланцепереработки. На сборном конвейере 6 предварительно смешиваются компоненты шихты для производства брикетов. Далее эти компоненты поступают на окончательное смешение в смеситель 7 и из него на формующее устройство 8, на котором получают сырые брикеты. Затем сырые брикеты отправляют на грохочение 9. Кондиционные по крупности брикеты поступают на сушку 12, а некондиционные системой конвейеров транспортируются назад в смеситель 7. Высушенные брикеты на грохоте 13 разделяются на мелкие некондиционные, которые системой конвейеров возвращаются в смеситель 7, и кондиционные по крупности брикеты, которые транспортируются на склад.

Брикеты формовались как «обычным» прессованием, так и экструзией. Конкретные размеры и форма брикетов могут изменяться в весьма широких пределах в соответствии с требованиями потребителя.

Механическая прочность брикетов определялась количеством падений с высоты 1,5 м, которые выдерживали брикеты. Результаты испытаний приведены в таблице.

Результаты испытаний древесно-сланцевых брикетов, полученных прессованием и экструзией

Содержание в брикетах			Количество падений без существенного разрушения
Отходы деревообработки, %	Продукты пылеулавливания процессов деревообработки, %	Продукты пылеулавливания процессов сланцепереработки, %	
Прессование			
100	0	0	8
0	100	0	9
0	0	100	1
5	15	80	3
10	40	50	9
15	40	45	11
20	50	30	> 12
20	60	20	> 12
100	0	0	9
Экструзия			
0	100	0	9
0	0	100	1
5	15	80	4
10	40	50	10
15	40	45	12
20	50	30	> 12
20	60	20	> 12

Кроме этого, была проведена серия опытов, в которых из продуктов пылеулавливания процессов сланцепереработки предварительно удалялась зернистая фракция первой стадии пылеулавливания. При этом происходило дополнительное обогащение, так как в крупных (зернистых) продуктах существенно выше содержание неорганических компонентов.

Полученные брикеты разжигаются как обычные дрова, при горении выделяют мало дыма. Они намного компактнее, чем обычные дрова, имеют большую удельную калорийность, горят дольше. Это значит, что из продуктов деревообработки, продуктов пылеулавливания процессов деревообработки и сланцепереработки можно получать полноценные энергоносители при одновременной их утилизации, что частично решает и экологическую проблему.

Заключение. Таким образом, разработаны технологии получения бытовых топливных брикетов из различных видов маловостребованных углеродсодержащих материалов и отходов. В частности, были разработаны технологии получения бытовых топливных брикетов с низкой температурой вос-



пламенения, зажигаемые от низкоэнергетических источников тепла (например, спички). Брикеты предназначены для бытовых котлов, каминов, различных бытовых печей, для приготовления пищи, обогрева жилых и хозяйственных помещений, для бытовок и т.п. Производство таких брикетов позволяет получать дополнительное количество тепловой энергии и одновременно частично решает экологическую проблему, так как происходит утилизация маловостребованных углеродсодержащих материалов и отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабанин В.И.* Изменение физико-механических свойств смесей мелкозернистых материалов со связующими на стадиях подготовки и прессования в процессе брикетирования / В.И.Бабанин, А.Я.Еремин // *Кокс и химия*. 2003. № 4. С.17-26.
2. *Бажин В.Ю.* Применение калориметрии теплового потока для разработки математических моделей процессов коксования каменного угля / В.Ю.Бажин, О.В.Титов // Там же. 2015. № 7. С.25-29.
3. Брикетирование мелкозернистых и тонкодисперсных материалов со связующим / В.И.Бабанин, И.Ю.Рывкин, А.Я.Еремин, Е.М.Литвин // Там же. 2000. № 10. С. 36-43.
4. *Елишевич А.Т.* Брикетирование полезных ископаемых. Одесса: Лидыбь. 1990. 296 с.
5. Изучение физико-химических свойств горючих сланцев / В.Ю.Бажин, М.Ю.Назаренко, С.Н.Салтыкова, Г.В.Коновалов // *Кокс и химия*. 2014. № 3. С.44-50.
6. Изменение химического состава и свойств горючих сланцев во время термической обработки / В.Ю.Бажин, М.Ю.Назаренко, С.Н.Салтыкова, Ф.Ю.Шариков // Там же. 2014. № 10. С.46-50.
7. *Калашникова В.Ю.* Разработка технологии получения топливных брикетов из маловостребованного углеродсодержащего сырья / В.Ю.Калашникова, В.Б.Кусков, Е.В.Скрипченко // *Записки Горного института*. 2012. Т.196. С.147-149.
8. *Кусков В.Б.* Окусование углеродсодержащих материалов / В.Б.Кусков, Я.В.Кускова, Н.В.Николаева // *Молодой ученый*. 2011. № 5. Т.1. С.92-95.
9. *Кусков В.Б.* Интенсификация сепарации полезных ископаемых с использованием вибрационной сегрегации / В.Б.Кусков, А.О.Ромашев, В.В.Львов // *Записки Горного института*. 2013. Т.202. С.118-121.
10. *Кусков В.Б.* Легковоспламеняющийся топливный брикет / В.Б.Кусков, Я.В.Кускова Д.В.Сухомлинов // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2013. № 5. С.9-13.
11. *Кусков В.Б.* Обогащение углей в гидроциклоне с автоматическим управлением / В.Б.Кусков, В.В.Львов // *Записки Горного института*. 2011. Т.192. С.24-27.
12. *Кусков В.Б.* Использование маловостребованных углеродсодержащих продуктов с целью получения тепловой энергии / В.Б.Кусков, Я.В.Кускова // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2015. Специальный выпуск 7. С.651-658.
13. *Кусков В.Б.* Технология изготовления топливных брикетов с низкой температурой воспламенения из отходов угольной промышленности / В.Б.Кусков, Д.В.Сухомлинов // Там же. Отдельные статьи. 2013. № 5. С.14-17.
14. Патент 2441904 РФ. Слоистый топливный брикет / В.Б.Кусков Я.В.Кускова. Оpubл. 10.02.2012. Бюл. № 4.
15. Патент 2445347 РФ. Слоистый топливный брикет / В.Б.Кусков, Я.В.Кускова. Оpubл. 20.03.12. Бюл. № 8.
16. Патент 2463337 РФ. Легковоспламеняющийся топливный брикет / В.Б.Кусков, Я.В.Кускова, Н.В.Николаева, Д.В.Сухомлинов. Оpubл. 10.10.2012. Бюл. № 28.
17. Патент на полезную модель № 112196 РФ. Легковоспламеняющийся топливный брикет / В.Б.Кусков, Я.В.Кускова, Н.В.Николаева, Д.В.Сухомлинов. Оpubл. 10.01.2012. Бюл. № 1.
18. *Grigorova I.* Briquetting of brown coals with a binding agent modified amyllum with soluble colophony / I.Grigorova, L.Kyzev // *Mining and mineral processing*. Sofia, 2003. Vol.46. Part II. P.127-129.

Авторы: **В.Б.Кусков**, канд. техн. наук, доцент, orikvb@mail.ru, **В.Ю.Бажин**, д-р техн. наук, заведующий кафедрой, bazhin-alfail@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).

Статья принята к публикации 25.05.2016.



УДК 62-626.3

НАПРАВЛЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НИЗКОСОРТНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ТОПЛИВА В ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИНОЗЕМА

О.А.ДУБОВИКОВ, В.Н.БРИЧКИН

Санкт-Петербургский горный университет, Россия

Потребление энергии во всем мире по ряду причин: рост численности населения, индустриализация и быстрый экономический рост развивающихся стран – постоянно увеличивается. Наиболее распространенное газовое топливо – природный газ – имеет низкую себестоимость добычи. Она меньше аналогичного показателя для жидкого топлива в 2-3 раза, а для каменного угля в 6-12 раз. При передаче природного газа по трубопроводу на расстояние 1,5-2,5 тыс. км его себестоимость с учетом транспортных издержек в 1,5-2 раза ниже себестоимости каменного угля, при этом не нужны топливные склады. Установки, работающие на газовом топливе, обладают более высоким КПД по сравнению с установками, использующими другие виды топлива, они проще и дешевле в эксплуатации, сравнительно легко автоматизируются, что повышает безопасность и улучшает ведение технологического процесса, не требуют сложных устройств топливоподачи и золоудаления. Сгорает газ с минимальным количеством вредных выбросов, что улучшает санитарные условия и экологию. Однако в связи с истощением запасов основных источников энергии многие специалисты связывают будущее мировой энергетики с возможностями применения твердых энергоносителей. С экологической точки зрения наиболее предпочтительной является технология газификации твердого топлива. Внедрил и популяризовал применение искусственного газа английский механик Вильям Мёрдок. Он получил светильный газ, произведя сухую перегонку каменного угля. После изобретения немецким химиком Робертом Бунзеном газовой горелки светильный газ начал применяться в качестве бытового топлива. С изобретением в 1861 г. братьями Сименс промышленного газогенератора появилась возможность получать более дешевый генераторный газ, на который стали переводить промышленные печи. Так как теплота сгорания получаемого в результате газификации генераторного газа относительно мала по сравнению с природным газом, то в Горном университете были проведены исследования возможности использования различных видов низкосортного технологического топлива на глиноземных заводах России в качестве альтернативы природному газу, доступ к которому имеется не во всех регионах.

Ключевые слова: мировая энергетика, уголь, мазут, природный газ, низкосортное технологическое топливо, глиноземные заводы, генераторный газ, калориметрическая температура горения, теоретическая температура горения.

Как цитировать эту статью: Дубовиков О.А. Направления и перспективы использования низкосортного технологического топлива в производстве глинозема / О.А.Дубовиков, В.Н.Бричкин // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.587-594. DOI 10.18454/PMI.2016.4.587

По одному из прогнозов международной неправительственной организации (Римского клуба), мировые запасы сырьевых ресурсов, включая энергетические, сократятся в 3 раза к середине XXI в., а объем промышленного производства снизится. По другому прогнозу, ресурсы уменьшатся на треть, а объем промышленного производства останется на уровне начала века [2]. Для динамичного и устойчивого глобального развития техногенной цивилизации это неприемлемо. Однако эти прогнозы не учли возможности научно-технического прогресса по сокращению потребления энергии и использованию ее альтернативных источников, а также возросший технологический потенциал человечества.

Технология, а не минеральные ресурсы определяют сегодня направления развития научно-технического прогресса. Отсталая технология и вызванная этим высокая стоимость получаемого продукта тормозят его внедрение в смежные отрасли промышленности. Дефицит электрической энергии в мире связан и с непрерывно увеличивающимся объемом выпуска энергоемкой продукции. Знаменитые ранее своими гидроэнергетическими ресурсами восточно-сибирские регионы России испытывают сейчас нужду в электроэнергии, поскольку темпы роста производства алюминия опережают темпы развития энергетики. Сокращение потребления энергии в целом, электрической в частности, становится одним из приоритетных направлений развития современной металлургии.

Дефицит электроэнергии сопряжен с растущим дефицитом углеводородного сырья и металлургического кокса. Все активнее ведутся работы по переводу тепловых электростанций с природного газа на уголь. Если новые источники электроэнергии в будущем могут покрыть дефицит электроэнергии без видимого изменения технологии ее потребления, то исключить кокс из процесса восстановления железорудного сырья или получения углеродистых материалов невозможно без кардинального изменения технологии.

Проблема постепенного истощения крупных месторождений в отдаленной перспективе реально существует. Так, например, запасов основных источников энергии, по крайней мере, разведанных и легко добываемых с использованием существующих технологий, на сегодняшний день, по разным оценкам, осталось немного, правда низкосортных каустобиолитов человечеству должно хватить не менее чем на тысячу лет (табл.1) [8].



Таблица 1

Запасы ископаемых топлив в мире, млрд т у.т.

Природное топливо	Разведанные запасы		Прогнозируемые запасы	
	минимальные	максимальные	минимальные	максимальные
Твердое (каустобиолиты)	450	830	5000	12000
Нефть и газовый конденсат	95	150	220	450
Углеводороды в битумных песках и сланцах	90	120	370	730
Природный газ	65	100	240	370
Итого	700	1200	5830	13550

Возможны следующие решения этой проблемы: 1) интенсификация геолого-разведочных работ и использование новых способов получения электроэнергии; 2) совершенствование технологии извлечения и переработки природных ископаемых и техногенного сырья; 3) сокращение потребления ресурсов.

Первый вариант – вариант экстенсивного освоения сырьевых и энергетических ресурсов – еще не закончился, но по нефти и газу его ограниченность становится все более очевидной. Это вынуждает приступать к освоению труднодоступных источников углеводородов, прокладывать новые газо- и нефтепроводы. По понятным причинам не будет принят и третий вариант.

О целесообразности совершенствования технологии извлечения, переработки природного и техногенного сырья говорят много, но, по существу, положение в лучшую сторону меняется неоправданно медленно. В 2007 г. при содействии правительства страны прошел общегерманский конгресс «Международные сырьевые рынки», организованный федеральным союзом немецкой индустрии. Участники конгресса акцентировали внимание на том, что сырьевая безопасность Германии не ограничивается одним лишь стабильным снабжением экономики нефтью и газом, а включает в себя и доступ к запасам металлов в недрах, так как подавляющая часть промышленных изделий, с которыми Германия выступает на мировых рынках, базируется на металлосодержащем сырье. От его импорта и, соответственно, от международных сырьевых рынков всецело зависит национальная экономика Германии. До 2020 г. планируется увеличить общую эффективность металлосырьевого сектора почти вдвое. Сделать это предполагается, как минимум, за счет высокотехнологичного, оптимизированного использования сырья и материалов, развития вторичного перерабатывающего сектора [15].

Экономика этих стран – Германии, чрезвычайно зависимой от импорта сырья, и России, практически на 100 % обеспеченная собственным сырьем, в значительной степени связана с мировыми ценами на сырье. Сложнее дело обстоит в России. Для России эта связь проявляется гораздо сильнее, поскольку характерные для нее сложные горно-технические и климатические условия снижают конкурентоспособность российского сырья в условиях открытой экономики. Продавать его за границу невыгодно, при использовании внутри страны возникает проблема себестоимости и нормы прибыли продукции, которая также ориентирована на зарубежные рынки. В связи с этим следует обратить внимание на особую в современных условиях рациональность варианта, по которому будут вынуждены уже в ближайшее время развиваться экономики стран менее, чем Россия, обеспеченные минерально-сырьевыми ресурсами, – совершенствование технологии добычи и переработки минерального сырья.

Ситуация на мировом рынке глинозема и алюминия для повышения конкурентоспособности требует дальнейшего снижения энергозатрат и себестоимости получаемой продукции.

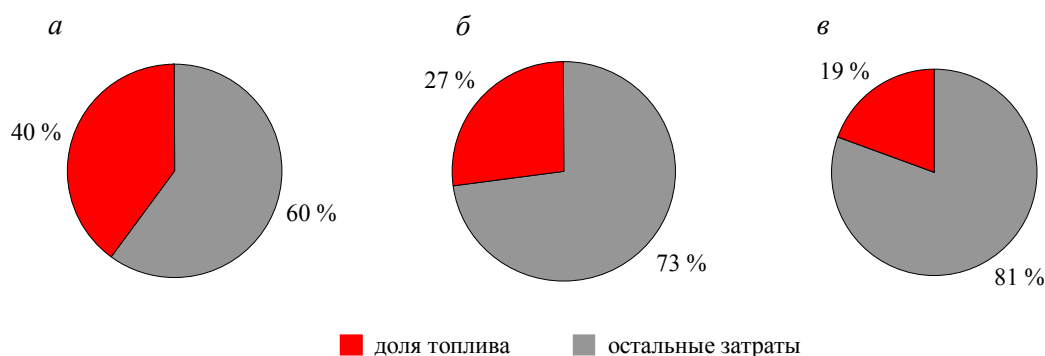
Потребление энергоресурсов для лучших зарубежных заводов, перерабатывающих высококачественные бокситы по технологии Байера, составляет порядка 7-8 ГДж на 1 т глинозема, а для отечественных заводов с низкосортным сырьем этот показатель превышает 54 ГДж/т. Прежде всего, это обусловлено качеством используемого сырья. Если за рубежом при получении глинозема способом Байера в качестве сырья используют бокситы с кремниевым модулем порядка 10-12 и содержанием Al_2O_3 на уровне 50-55 %, то нефелиновое сырье характеризуется кремниевым модулем порядка 0,65 при содержании Al_2O_3 порядка 25-26 %.

Наибольший интерес представляет ОАО «РУСАЛ Ачинск» (АГК), на котором применяется уникальная технология, не имеющая мировых аналогов получения глинозема из нефелинов методом спекания. Несмотря на особенности исходного сырья, о которых сказано выше, близость к источнику сырья, потребителям металлургического глинозема, наличие собственной ТЭЦ, работающей на дешевом угле, и получение попутной продукции делают технологию спекания не только вполне конкурентоспособной, но выводят комбинат на одно из первых мест среди предприятий компании по себестоимости. Тем не менее в случае технологии спекания основная часть энергозатрат при производстве глинозема приходится на переделы спекания и кальцинации [18].

Если для передела кальцинации есть стандартные многократно проверенные решения [11], то в случае передела спекания, как правило, приходится адаптировать аппаратные решения из других отраслей [16] или использовать новую комбинацию известных аппаратов [14], искать пути улучшения технологии [10].

Замена и модернизация аппаратного оформления процесса спекания на действующем производстве требуют значительных капитальных вложений и длительного срока адаптации аппаратных решений под уникальную технологию, что отрицательно сказывается на экономических показателях модернизации. Одним из возможных путей снижения затрат на переделе спекания является подбор и внедрение более дешевого топлива. Наибольший интерес представляет использование в качестве топлива углей расположенного в непосредственной близости Канско-Ачинского бурогоугольного бассейна (КАБ), в котором открытым способом добывают дешевые малозольные бурые угли.

Как показывают оценочные расчеты, перевод на угольное топливо позволит снизить долю топлива в структуре себестоимости продукции комбината (см. рисунок).



Оценочная доля затрат на топливо в себестоимости глинозема: а – мазутное топливо; б – каменный уголь; в – бурый уголь

Угли Канско-Ачинского бурогоугольного бассейна характеризуются низкой теплотворной способностью ($Q_n^p = 3,5-3,8$ Мкал/кг), высокими влажностью ($W^p = 33$ % и более) и содержанием летучих (45-48 %), что накладывает определенные сложности при использовании их в качестве технологического топлива передела спекания.

Необходимо отметить, что особенности использования бурых углей КАБ на переделе спекания относятся именно к АГК с учетом технологических свойств, месторасположения и инфраструктуры. В свое время, детально изучив технологические и экономические проблемы нефтепереработки, Д.И.Менделеев предложил строить нефтеперерабатывающие заводы в местах концентрированного потребления нефтепродуктов.

Переход на твердое топливо кроме очевидных экономических преимуществ сопровождается некоторыми технологическими сложностями. В случае использования угля кроме факторов первого порядка, связанных с характеристиками горения, необходимо учитывать вторичное влияние на процесс спекообразования через золу топлива.

Внедрение системы корректировки модулей шихты при изменении зольности и структуры топлива позволит в определенной степени стабилизировать качество спека [4], а благодаря значительности запасов, близости к потенциальным потребителям, относительной легкости добычи бурые угли постоянно рассматриваются как альтернативный источник топлива [1, 5].

Газификация угля – еще одна из перспективных технологий использования твердых энергоносителей. Главным преимуществом газификации твердого топлива является низкий уровень негативного воздействия на окружающую среду. В результате более полного сгорания газообразного топлива образуется в разы, а по некоторым позициям и на порядки меньшее количество вредных для окружающей среды химических соединений, как в дымовых газах, так и в зольном остатке. Это позволяет экономить на дорогостоящем оборудовании очистки дымовых газов, выбрасываемых в атмосферу, и оборудовании обеззараживания твердых вторичных отходов.

В силу относительно невысокой теплотворной способности получаемого в результате газификации генераторного газа необходимо было изучить процесс горения генераторного газа. Для изучения



был выбран смешанный генераторный газ следующего состава, % по объему: 5,0 CO₂; 0,3 H₂S; 0,3 C_mH_n; 26,5 CO; 13,5 H₂; 2,3 CH₄; 51,9 N₂; 0,2 O₂ и влажностью $W = 5,7 \text{ г/м}^3$.

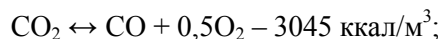
В табл.2 приведены основные показатели процесса горения генераторного газа при принятом коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1,10$.

Таблица 2

Рассчитанные показатели горения генераторного газа

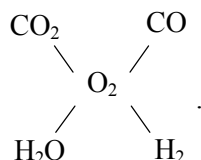
Показатель	Значение
Теплотворная способность Q_n^p , кДж/м ³	5866
Теоретическое количество воздуха $L_{\text{теор}}$, м ³ /м ³	1,22
Практическое количество воздуха $L_{\text{пр}}$, м ³ /м ³	1,35
Количество образующихся газообразных продуктов горения V_g , м ³ /м ³	2,15
Состав продуктов горения, % по объему:	
CO ₂	15,92(1 - x)
CO	15,92x
H ₂ O	9,23(1 - y)
H ₂	9,23y
N ₂	73,52
O ₂	1,19 + 0,5(15,92x + 9,23y)
SO ₂	0,14
Плотность продуктов сгорания ρ , кг/м ³	1,33
Теплосодержание продуктов горения i_0 , кДж/м ³ (ккал/м ³)	2728
Калориметрическая температура процесса горения t_k , °С при расчете калориметрической температуры	1646
Степень диссоциации для диоксида углерода x	0
Степень диссоциации для водяного пара y	0

Поскольку калориметрическая температура горения практически недостижима из-за расхода тепловой энергии на частичную диссоциацию продуктов горения, то рассчитывают теоретическую температуру, учитывая частичную диссоциацию диоксида углерода и водяного пара [6, 9]. Процесс диссоциации описывается термохимическими уравнениями:



Быстро, но приблизительно, можно определить теоретическую температуру горения с использованием графической зависимости степени диссоциации от температуры и парциального давления компонентов [6, 9, 13].

Для точного определения теоретической температуры необходимо учитывать, что в продуктах сгорания одновременно присутствуют CO₂ и H₂O и должно установиться равновесие между пятью составными частями:



Таким образом, необходимо учитывать наличие трех неизвестных – температуры процесса горения $t_{\text{теор}}$, коэффициента диссоциации CO₂ – x и коэффициента диссоциации H₂O – y. Этим неизвестным соответствуют следующие уравнения:

$$Q_n^p - Q_{\text{дисс}} = t_{\text{теор}} \sum V_i c_i;$$

для реакции $2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$

$$\lg K_1 = f_1(t_{\text{теор}}); \quad (1)$$

для реакции $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

$$\lg K_2 = f_2(t_{\text{теор}}). \quad (2)$$

Вычитаем первое уравнение из второго и делим на 2:

для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$

$$\lg K_3 = \frac{\lg K_2 - \lg K_1}{2} = f_3(t_{\text{теор}}). \quad (3)$$

Численные значения констант равновесия K_1 и K_2 определяются по формулам Саккура:

$$\lg K_1 = \frac{29250}{T} - 2,5 \lg T - 1,24; \quad \lg K_2 = \frac{25000}{T} - 2,5 \lg T + 2,68.$$

Придерживаясь главного принципа школы Н.С.Курнакова: «Теоретические вопросы следует изучать на технически важных объектах» [13, 17], в Горном институте был разработан аналитический метод расчета [7], отличающийся от ранее предложенных методов большей точностью, так как отсутствует необходимость построения графиков, по которым сложно определить точное значение температуры. Проиллюстрируем предлагаемый метод расчета теоретической температуры горения на примере генераторного газа.

Константы равновесия реакций (1) и (3) равны:

$$K_1 = \frac{(\text{CO}_2)^2}{(\text{CO})^2 \text{O}_2} = \frac{(1-x)^2 (1+0,079x+0,046y)}{x^2 (0,079x+0,046y)};$$

$$K_3 = \frac{(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})}{(\text{CO}_2)(\text{H}_2)} = \frac{x(1-y)}{(1-x)y}.$$

Воспользуемся методом последовательных приближений для решения системы нелинейных уравнений [3]. Составим систему уравнений, обладающую признаком сходимости, и для упрощения расчетов введем новую величину z :

$$\begin{cases} z = \frac{K_1 x^2}{(1-x)^2} = \frac{(1+0,079x+0,046y)}{(0,079x+0,046y)} \rightarrow x = \frac{-z \pm \sqrt{K_1 z}}{(K_1 - z)}; \\ y = \frac{x}{K_3(1-x) + x}. \end{cases}$$

Температура равновесия 1600°C , $\lg K_1 = 1,568 \cdot 10^6$ и $\lg K_3 = 6,69$.

Принимаем $x = 0,02$.

Тогда

$$y = \frac{0,02}{6,69(1-0,02) + 0,02} = 0,003;$$

$$z = \frac{1,568 \cdot 10^6 \cdot 0,02^2}{(1-0,02)^2} = 0,5831 \cdot 10^3;$$

$$x = \frac{-0,5831 \cdot 10^3 \pm \sqrt{1,568 \cdot 10^6 \cdot 0,5831 \cdot 10^3}}{(1,568 \cdot 10^6 - 0,5831 \cdot 10^3)} = 0,01892.$$

Принимаем $x = 0,01892 \rightarrow y = 0,0028713 \rightarrow z = 0,6158 \cdot 10^3$.

Аналогичным образом считаем значения x , y и z до тех пор, пока полученные значения не совпадут с заданными. Результаты вычислений приведены в табл.3, в которой также представлены изменения значений x и y по отношению к первоначальному значению.



Таблица 3

Результаты вычислений с использованием метода последовательных вычислений

Шаг	x	$\Delta x = x_n - x_{n+1}$	y	$\Delta y = y_n - y_{n+1}$	z
<i>Температура 1600 °C</i>					
1	0,02000		0,0030000		$0,5831 \cdot 10^3$
2	0,01892	+0,00108	0,0028713	+0,0001287	$0,6158 \cdot 10^3$
3	0,01944	-0,00052	0,0029553	-0,0000840	$0,5992 \cdot 10^3$
4	0,01918	+0,00026	0,0029148	+0,0000405	$0,6074 \cdot 10^3$
5	0,01931	-0,00013	0,0029350	-0,0000202	$0,6033 \cdot 10^3$
6	0,01924	+0,00007	0,0029240	+0,0000110	$0,6054 \cdot 10^3$
7	0,01927	-0,00003	0,0029290	-0,0000050	$0,6045 \cdot 10^3$
<i>Температура 1633 °C</i>					
1	0,02000		0,0030000		$0,5831 \cdot 10^3$
2	0,02619	-0,00619	0,0038305	-0,0008305	$0,4464 \cdot 10^3$
3	0,02299	+0,00320	0,0033501	+0,0004804	$0,5083 \cdot 10^3$
4	0,02450	-0,00221	0,0035758	-0,0002257	$0,4772 \cdot 10^3$
5	0,02376	+0,00174	0,0034641	+0,0001117	$0,4921 \cdot 10^3$
6	0,02411	-0,00035	0,0035186	-0,0000545	$0,4847 \cdot 10^3$
7	0,02394	+0,00017	0,0034915	+0,0000271	$0,4887 \cdot 10^3$
8	0,02403	-0,00009	0,0035065	-0,0000150	$0,4864 \cdot 10^3$
9	0,02398	+0,00005	0,0034975	+0,0000090	$0,4875 \cdot 10^3$
10	0,02400	-0,00002	0,0035020	-0,0000045	$0,4870 \cdot 10^3$
<i>Температура 1629 °C</i>					
1	0,02400		0,0035000		$0,4871 \cdot 10^3$
2	0,02308	+0,00082	0,003381	+0,000119	$0,5062 \cdot 10^3$
3	0,02352	-0,00044	0,003449	-0,000068	$0,4967 \cdot 10^3$
4	0,02331	+0,00021	0,003416	+0,000033	$0,5014 \cdot 10^3$
5	0,02341	-0,00010	0,003432	-0,000016	$0,4992 \cdot 10^3$
6	0,02336	+0,00005	0,003425	+0,000007	$0,5001 \cdot 10^3$
7	0,02338	-0,00002	0,003428	-0,000003	$0,4996 \cdot 10^3$
8	0,02337	+0,00001	0,003426	+0,000002	$0,4999 \cdot 10^3$
9	0,02338	-0,00001	0,003426	-0,000000	

Состав (m^3) и количество продуктов сгорания (% по объему):

CO ₂	0,1592(1 - 0,01927)	0,1561	0,1558
CO	0,1592·0,01927	0,0031	0,0031
H ₂ O	0,0923(1 - 0,002929)	0,0920	0,0918
H ₂	0,0923·0,002929	0,0003	0,0003
O ₂	0,079·0,01927 + 0,046·0,002929 + 0,0119	0,0141	0,0136
N ₂	0,7352	0,7352	0,7340
SO ₂	0,0014	0,0014	0,0014
Итого	1 + 0,079·0,01927 + 0,046·0,002929	1,0017	1

Теплосодержание продуктов горения:

Горение генераторного газа	$2728 / 1,0017 = 2723 \text{ кДж/м}^3$
Диссоциация CO ₂	$-3045 \cdot 4,19 \cdot 0,0031 = -39,6 \text{ кДж/м}^3$
Диссоциация H ₂ O	$-2580 \cdot 4,19 \cdot 0,0003 = -3,2 \text{ кДж/м}^3$
Итого	$i_0 = 2723 - 36,9 - 3,2 = 2680 \text{ кДж/м}^3$

Температура при данном теплосодержании

$$t = \frac{i_0}{\sum V_i \bar{c}_i},$$



где i_0 – теплосодержание продуктов горения, кДж/м³; V_i – объемная доля продукта горения; $\bar{c}_i$ – средняя теплоемкость продукта горения, кДж/(м³·К).

Подставляем значения теплоемкостей при заданной температуре до тех пор, пока не получится тождество:

$$t_i = \frac{2680}{0,1558\bar{c}_{\text{CO}_2} + 0,7340\bar{c}_{\text{N}_2} + 0,0136\bar{c}_{\text{O}_2} + 0,0918\bar{c}_{\text{H}_2\text{O}} + 0,0031\bar{c}_{\text{CO}} + 0,0003\bar{c}_{\text{H}_2} + 0,0014\bar{c}_{\text{SO}_2}}.$$

Принимаем

$$t_i = 1600^\circ\text{C} \xrightarrow{\text{шаг 1}} 1634^\circ\text{C} \xrightarrow{\text{шаг 2}} 1632^\circ\text{C} \xrightarrow{\text{шаг 3}} 1633^\circ\text{C}.$$

Температура равновесия 1633 °C, $\lg K_1 = 0,8054 \cdot 10^6$ и $\lg K_3 = 7,0$.

Принимаем

$$x = 0,02 \rightarrow y = 0,003 \rightarrow z = 0,5831 \cdot 10^3.$$

Состав (м³) и количество продуктов сгорания (% по объему):

CO ₂	0,1592(1-0,02400)	0,1554	0,1558
CO	0,1592·0,02400	0,0038	0,0038
H ₂ O	0,0923(1-0,003502)	0,0920	0,0918
H ₂	0,0923·0,003502	0,0003	0,0003
O ₂	0,079·0,02400+0,046·0,003502+0,0119	0,01400	0,0140
N ₂	0,7352	0,7352	0,7336
SO ₂	0,0014	0,0014	0,0014
Итого	1+0,079·0,02400+0,046·0,003502	1,0021	1

Теплосодержание продуктов горения:

Горение генераторного газа	$2728 / 1,0021 = 2722$ кДж/м ³
Диссоциация CO ₂	$-3045 \cdot 4,19 \cdot 0,0038 = -48,5$ кДж/м ³
Диссоциация H ₂ O	$-2580 \cdot 4,19 \cdot 0,0003 = -3,2$ кДж/м ³
Итого	$i_0 = 2722 - 48,5 - 3,2 = 2676$ кДж/м ³

Температура с учетом вычисленного теплосодержания:

$$t_i = \frac{2676}{0,1558\bar{c}_{\text{CO}_2} + 0,7336\bar{c}_{\text{N}_2} + 0,014\bar{c}_{\text{O}_2} + 0,0918\bar{c}_{\text{H}_2\text{O}} + 0,0038\bar{c}_{\text{CO}} + 0,0003\bar{c}_{\text{H}_2} + 0,0014\bar{c}_{\text{SO}_2}}.$$

Принимаем

$$t_i = 1600^\circ\text{C} \xrightarrow{\text{шаг 1}} 1632^\circ\text{C} \xrightarrow{\text{шаг 2}} 1629^\circ\text{C} \xrightarrow{\text{шаг 3}} 1629^\circ\text{C}.$$

Температура равновесия 1629 °C, $\lg K_1 = 0,872 \cdot 10^6$ и $\lg K_3 = 6,963$.

Принимаем

$$x = 0,024 \rightarrow y = 0,0035 \rightarrow z = 0,4871 \cdot 10^3.$$

Состав (м³) и количество продуктов сгорания (% по объему):

CO ₂	0,1592(1 - 0,02338)	0,1554	0,1552
CO	0,1592·0,02338	0,0037	0,0037
H ₂ O	0,0923(1 - 0,003426)	0,0919	0,0918
H ₂	0,0923·0,003426	0,0003	0,0003
O ₂	0,079·0,02338 + 0,046·0,003426 + 0,0119	0,0139	0,0139
N ₂	0,7352	0,7352	0,7337
SO ₂	0,0014	0,0014	0,0014
Итого	1 + 0,079·0,02338 + 0,046·0,003426	1,002	1

Теплосодержание продуктов горения:

Горение генераторного газа	$2728 / 1,0020 = 2722$ кДж/м ³
Диссоциация CO ₂	$-3045 \cdot 4,19 \cdot 0,0037 = -47,2$ кДж/м ³
Диссоциация H ₂ O	$-2580 \cdot 4,19 \cdot 0,0003 = -3,2$ кДж/м ³
Итого	$i_0 = 2722 - 47,2 - 3,2 = 2672$ кДж/м ³



Температура с учетом вычисленного теплосодержания:

$$t_i = \frac{2672}{0,1552\bar{c}_{\text{CO}_2} + 0,7337\bar{c}_{\text{N}_2} + 0,0139\bar{c}_{\text{O}_2} + 0,0918\bar{c}_{\text{H}_2\text{O}} + 0,0037\bar{c}_{\text{CO}} + 0,0003\bar{c}_{\text{H}_2} + 0,0014\bar{c}_{\text{SO}_2}}.$$

Принимаем

$$t_i = 1629^\circ\text{C} \xrightarrow{\text{шаг 1}} 1627^\circ\text{C} \xrightarrow{\text{шаг 2}} 1627^\circ\text{C}.$$

Принятая температура 1629 °С и полученная 1627 °С отличаются на 2 °С, что для теплотехнических расчетов вполне достаточно. Таким образом, количество выполненных шагов будет определять точность вычислений.

Выводы

1. С учетом технологических особенностей, месторасположения и инфраструктуры необходимо отметить, что возможное использование углей Канско-Ачинского бурого угольного бассейна на переделе спекания относится именно к ОАО «РУСАЛ Ачинск».

2. Приемлемые теплотворность $Q_p^p = 5870$ кДж/м³ и теоретическая температура процесса горения выше 1600 °С генераторного газа при существующем пирометрическом коэффициенте для трубчатых печей позволяют использовать его на пределах спекания шихты и кальцинации глинозема в качестве альтернативы мазуту и природному газу, доступ к которому имеется не во всех регионах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борзов А.И. Перспективы использования бурого угля в производстве глинозема / А.И.Борзов, С.П.Детков, Н.В.Гончаров // *Алюминий Сибири – 2003: Сб. научных статей*. Красноярск: Бона компани, 2003. С.326-330.
2. Вайцзеккер Э. Фактор четыре. Затрат – половина, отдача – двойная / Э.Вайцзеккер, Э.Ловис, Л.Ловис. М.: Akademia, 2000. 341 с.
3. Виленкин Н.Я. Метод последовательных приближений. М.: Наука, 1968. 108 с.
4. Данилов Д.А. Влияние колебаний зольности каменного угля на процесс спекания нефелиновой руды / Д.А.Данилов, Н.П.Мухин, И.И.Шепелев // *Цветные металлы Сибири – 2009: Сб. научных статей / ООО «Версо»*. Красноярск, 2009. С.155-156.
5. Демидов Ю.В. Получение высококонцентрированных водоугольных суспензий из бурых углей Канско-Ачинского бассейна / Ю.В.Демидов, Г.Г.Бруер, С.М.Колесникова // *Обзор ЦНИЭИУголь*. 1994. 51 с.
6. Диомидовский Д.А. Металлургические печи цветной металлургии. М.: Металлургия, 1970. 704 с.
7. Дубовиков О.А. Научное наследие академика Николая Семеновича Курнакова // *Записки Горного института*. 2015. Т.215. С.65-74.
8. Копытов В.В. Газификация твердых топлив: ретроспективный обзор, современное состояние дел и перспективы развития // *Альтернативная энергетика и экология*. 2011. № 6 (98). С.10-13.
9. Линчевский В.П. Топливо и его сжигание. М.: Металлургиздат, 1959. 400 с.
10. Медведев Г.П. Утилизация пыли электрофильтров печи спекания нефелиновой шихты репульпацией и подачей пульпы вместе с влажной шихтой в печь / Г.П.Медведев, А.Г.Медведев, А.Д.Михнев // *Международная конференция-выставка «Алюминий Сибири»*. КГАЦМиЗ, Красноярск, 11-13 сентября, 2009. С.139-141.
11. Организация дробного сжигания топлива на действующих вращающихся печах кальцинации / Д.В.Финин, Г.В.Теляков, В.Г.Лазарев, С.Е.Софьин, Е.А.Беликов, С.Н.Макаров // *Промышленные печи и высокотемпературные реакторы: Сб. докладов семинара*. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2006. С.107-110.
12. Морачевский А.Г. Академик Николай Семенович Курнаков и его научная школа. СПб: Изд-во Политехнического ун-та, 2010. 99 с.
13. Равич М.Б. Упрощенная методика теплотехнических расчетов. М.: Наука, 1966. 416 с.
14. Развитие передела спекания глиноземсодержащих шихт на заводах РУСАЛ / Д.В.Финин, Л.Г.Барбакадзе, А.А.Староверов, Г.В.Телятников // *Технико-экономический вестник РУСАЛа // Глиноземное производство*. 2007. № 18. С.39-43.
15. Сырсовая конкуренция: проблема глобального масштаба // *Металлы Евразии*. 2007. № 2. С.88-89.
16. Теплотехнический анализ работы колосникового холодильника ОАО «РУСАЛ Ачинск» / Д.В.Финин, С.Н.Горбачев, М.А.Кравченко, Л.Г.Барбакадзе // *Цветные металлы – 2012: Сб. научных статей / ООО «Версо»*. Красноярск, 2012. С.316-320.
17. Федоров А.С. Творцы науки о металле. М.: Наука, 1980. 218 с.
18. Finin D.V. Operational Efficiency Evaluation of Rotary Sintering Kilns and Calciners at JSC RUSAL Refineries / D.V.Finin, L.G.Barbakadze, R.F.Nurgaliev, G.V.Teliatnikov, A.P.Panov // *17th International symposium of ICSOBA*. Montreal, Canada, 2006. P.302-311.

Авторы: О.А.Дубовиков, д-р техн. наук, профессор, dubovikov_oa@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия), В.Н.Бричкин, д-р техн. наук, заведующий кафедрой, brichkin52@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).

Статья принята к публикации 25.05.2016.



УДК 662.8.05

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ И СЛАНЦЕЗОЛЬНЫХ ОТХОДОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Н.К.КОНДРАШЕВА, С.Н.САЛТЫКОВА

Санкт-Петербургский горный университет, Россия

В настоящее время наблюдается постоянный рост энергопотребления, уменьшаются известные запасы легкодоступной нефти, в результате чего большинство стран стремится диверсифицировать структуру своей энергетики, развивать неуглеводородные источники энергии и использовать местные, в том числе низкосортные виды топлива. Все это повышает интерес к такому источнику углеводородов, как горючие сланцы. Горючие сланцы являются одним из перспективных видов органического сырья, которые могут в значительной степени компенсировать, а в будущем и заменить нефтепродукты и газ. Статья посвящена изучению поведения горючих сланцев при термической обработке и их состава для определения рациональных способов их использования в различных областях промышленности. Проведен синхронный термический анализ, определены химический состав минеральной части горючих сланцев и оптимальные условия для брикетирования сланцевой мелочи.

Ключевые слова: горючие сланцы, синхронный термический анализ, удельная площадь поверхности, брикетирование, низкосортное топливо.

Как цитировать эту статью: Кондрашева Н.К. Оценка возможности использования горючих сланцев и сланцеозольных отходов в промышленности / Н.К.Кондрашева, С.Н.Салтыкова // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.595-600. DOI 10.18454/PMI.2016.4.595.

Введение. В XXI в. одной из наиболее острых проблем в мире является быстрое истощение легкодоступных и качественных невозобновляемых источников энергии – нефти и природного газа. Все крупнейшие месторождения нефти России были введены в эксплуатацию еще в советские времена, в последние годы в основном ведутся работы по интенсификации добычи. Действующие запасы разработаны более чем на 50 %, растет доля трудноизвлекаемых запасов, обводненность добываемой нефти, увеличивается доля сернистой нефти. По прогнозам специалистов, добыча нефти будет сдвигаться в труднодоступные и отдаленные районы. Это увеличит себестоимость добычи и соответственно продуктов переработки [5]. Современные экономические условия требуют диверсифицировать структуру энергетики, развивать неуглеводородные источники энергии и использовать местные, в том числе нетрадиционные и низкосортные виды топлива, такие как горючие сланцы [2].

Запасы горючих сланцев в эквиваленте сланцевой смолы и газа существенно больше запасов нефти и природного газа [2, 4]. По запасам горючих сланцев Россия занимает одно из первых мест в мире, ее опережают только США и Бразилия. Запасы горючих сланцев и сланцевой смолы России представлены в табл.1. Видно, что значительные запасы горючих сланцев находятся в Прибалтийском, Оленекском и Синско-Ботомском бассейнах.

Таблица 1

Месторождения горючих сланцев России [2, 4]

Бассейн	Запасы горючих сланцев, млн т	Запасы сланцевой смолы, млн т
Прибалтийский (Ленинградское месторождение)	10246,7	1386,2
Тимано-Печорский	4888,0	351,4
Вычегодский	58105,8	4590,0
Центральный	59,6	5,4
Волжский	25822,4	2805,5
Южно-Уральский	47,55	2,8
Оленекский	380000,0	19000,0
Синско-Ботомский	220000,0	5500,0
Иркутская обл. и Забайкалье	111,7	60,5
Всего	700288,85	33701,8

В отличие от других видов твердых горючих ископаемых горючие сланцы содержат значительное количество водорода в органическом веществе и большое содержание минеральных компонентов (до 50 %) [6]. Поэтому для определения рациональных способов использования горючих сланцев в различных отраслях промышленности необходимо иметь сведения об их химическом и минералогическом составе, структуре органического вещества, а также об изменениях, которые претерпевает исходное вещество на различных стадиях термического или химического воздействия [7-10].



Цель данной работы – изучение поведения горючих сланцев при термической обработке и состава горючих сланцев для определения рациональных способов их использования в различных областях промышленности. Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- 1) проведен синхронный термический анализ горючих сланцев;
- 2) определен химический состав минеральной части горючих сланцев;
- 3) проведено сравнение удельной площади поверхности горючих сланцев и сланцевой золы;
- 4) получены оптимальные условия для брикетирования сланцевой мелочи.

Методика эксперимента. Объект исследований – горючие сланцы Прибалтийского бассейна Ленинградского месторождения.

Синхронный термический анализ (термогравиметрия и дифференциальный термический анализ) проводился в модульном термическом анализаторе SetsysEvo 1750SETERAM при следующих условиях:

1. В динамической атмосфере азота марки ВЧ (расход 40 мл/мин). Во избежание остаточных следов кислорода воздуха перед экспериментом камера печи двукратно вакуумировалась, затем заполнялась азотом. Нагрев проводился со скоростью 10 °С/мин до 1000 °С.

2. В динамической атмосфере воздуха. В течение экспериментов в камеру печи подавалась смесь азота и кислорода в соотношении, пропорциональном соотношению указанных газов в воздушной атмосфере. Нагрев проводился со скоростью 10 °С/мин до 1000 °С.

Химический состав горючих сланцев изучался на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном приборе Epsilon3 PANalitical, измерение проводилось с помощью программы Omnia, что является полуквантитативным анализом.

Анализ площади удельной поверхности горючих сланцев и золы проводился с помощью автоматизированного анализатора сорбции газа Autosorb^{iQ}. Используемый газ при анализе – азот, время анализа 700 мин. Определение значений площади и микропор осуществлялось следующими методами: MultiPointBET, BJHmethod (adsorption) и BJHmethod (desorption).

Сланцевую мелочь брикетировали на лабораторном гидравлическом прессе ПГЛ-20 при давлении 10 и 15 МПа с предварительным увлажнением материала или без увлажнения. Определение прочностных характеристик полученных сланцевых брикетов проводилось согласно стандартной методике «Брикеты угольные. Методы определения механической прочности» (ГОСТ 21289-75). Механическую прочность брикетов определяют сбрасыванием на металлическую плиту. Поскольку в горючих сланцах содержится до 50 % минеральных примесей, что приводит к увеличению прочности брикетов, число сбрасываний было увеличено с 4 до количества, приводящего к полному разрушению брикетов. Термоустойчивость сланцевых брикетов (не разрушаются при термической обработке) определялась при температуре 800-1000 °С в муфельной печи SNOL-8.2/1100.

Результаты и обсуждения. На рис.1 показан общий вид термограммы, полученной при нагреве горючих сланцев в инертной атмосфере (условие 1), где ось X – время эксперимента; ось Y_1 (выделена красным цветом) – температура в камере печи (°С); ось Y_2 (выделена зеленым цветом) – изменение массы образца в процессе эксперимента (% отн.); ось Y_3 (выделена синим цветом) – зависимость, полученная дифференциальным термическим анализом (ДТА-зависимость), регистрирующая изменение теплового потока в камере печи (дифференциальную разность температур).

Видно, что в процессе нагрева протекает диссоциация образца, диагностируемая на двух четких ступенях изменения массы. Процессы диссоциации также сопровождаются эндотермическими эффектами, диагностируемыми на ДСК-зависимости. Общая убыль массы образца за время всего эксперимента составила 43,5 % [10, 11].

На рис.2 представлена термогравиметрическая (ТГ) зависимость с более детальным анализом убыли массы в процессе нагрева. Для корректного определения температурных интервалов убыли массы выведена ДТГ-зависимость, представляющая первую производную от убыли массы по времени (выделена малиновым цветом). Показано, что в течение первой ступени, диагностируемой в диапазоне 331-520 °С, убыль массы составляет 24,6 % и обусловлена выделением и последующим испарением сланцевой смолы. Вторая ступень убыли массы диагностируется в диапазоне 679-806 °С, составляет 12,2 % и обусловлена разложением минеральных составляющих горючих сланцев (кальцита, доломита). Общая убыль массы навески в процессе нагрева от комнатной температуры до 1000 °С составляет 42,6 %.

На рис.3 представлена ДТА-зависимость горючего сланца в азотной атмосфере. Показано, что процессы диссоциации и выхода летучих компонентов сланцев сопровождаются тремя эндотермическими эффектами в температурных диапазонах 364-489 °С (битумизация), 507-527 °С (испарение сланцевой смолы) и 674-808 °С (разложение минеральной составляющей) соответственно. Наиболее интенсивным теплопоглощением характеризуется высокотемпературный эффект.

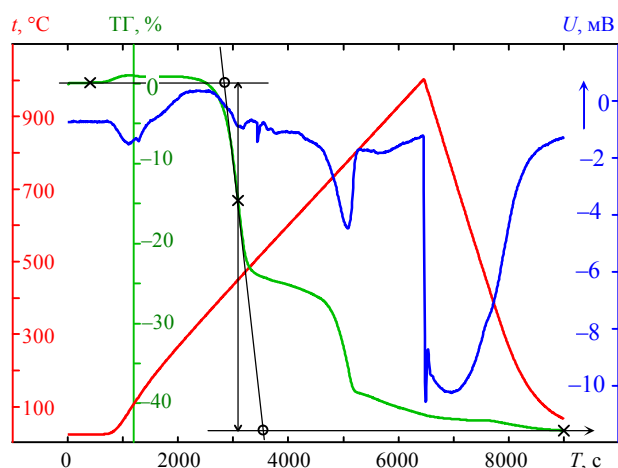


Рис.1. Общий вид термограммы в азотной атмосфере

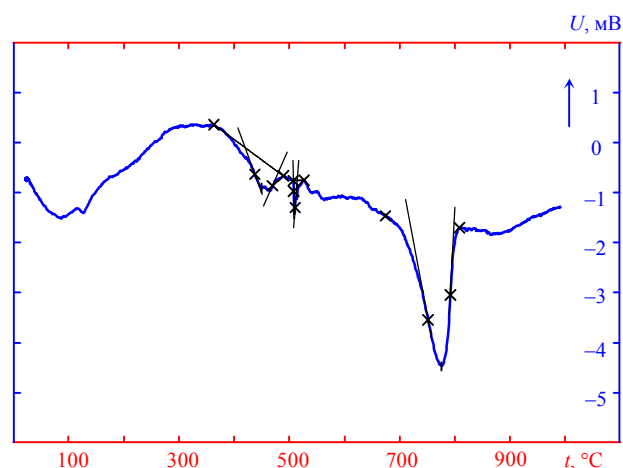


Рис.3. ДТА-зависимость горючего сланца в инертной атмосфере

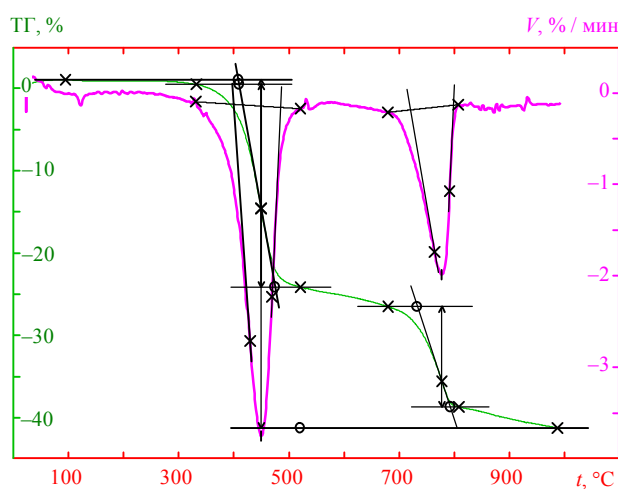


Рис.2. ТГ- и ДТГ-зависимости горючего сланца в азотной атмосфере

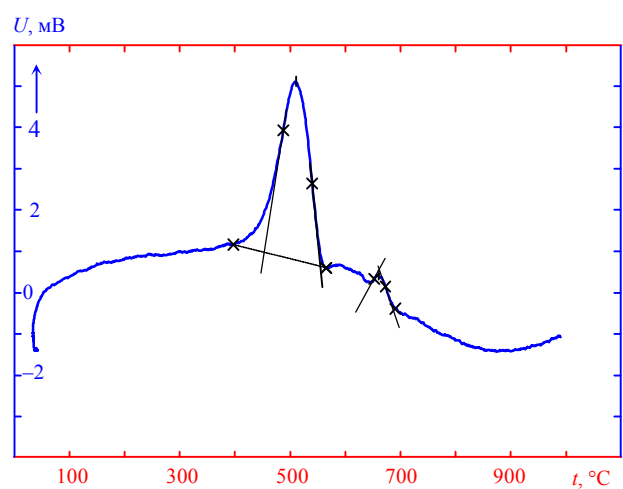


Рис.4. ДТА-зависимость горючего сланца в воздушной атмосфере

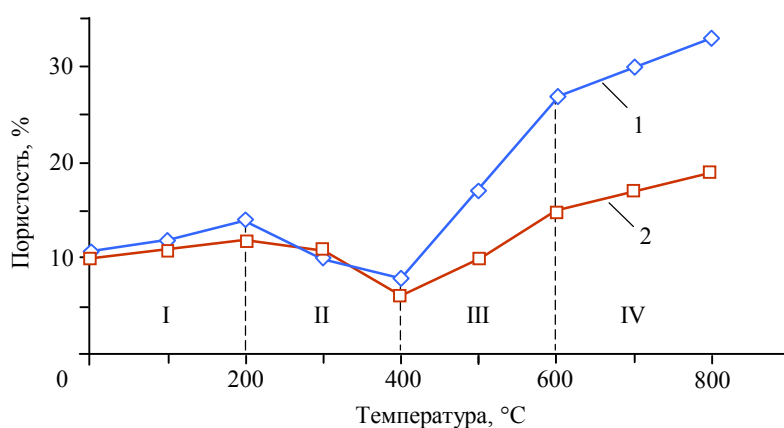


Рис.5. Изменение макропористости горючего сланца в атмосфере воздуха (1) и азота (2) [1]

На рис.4 приведена ДТА-зависимость горючего сланца, полученного в динамической атмосфере воздуха (условия 2). Основной экзотермический эффект, связанный с горением сланца, наблюдается в диапазоне 397-566 °С (испарение сланцевой смолы). Кроме того, при более высоких температурах диагностируются экзотермические эффекты слабой интенсивности в температурном диапазоне 566-691 °С.

Химический состав минеральной части горючих сланцев следующий, %:

Компонент	Содержание	Компонент	Содержание
Al ₂ O ₃	7,7	MnO	0,1
SiO ₂	33,2	Fe ₂ O ₃	4,6
P ₂ O ₅	0,5	MgO	0,9
SO ₃	4,4	CaO	39,9
K ₂ O	7,1	TiO ₂	1,3

Данные химического анализа минеральной части горючих сланцев Ленинградских сланцев (табл.2) показывают, что почти все элементы минеральной части сланцев присутствуют в виде оксидов: SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, MgO и др. В минеральной части сланцев в основном преобладают оксид кальция (CaO – 39,9 %) и оксид кремния (SiO₂ -33,2 %).

Определение площади удельной поверхности и распределения микропор горючих сланцев и сланцевой золы фракцией менее 125 мкм (табл.2) показало, что площадь удельной поверхности у горючих сланцев выше, чем у сланцевой золы.

Таблица 2

Удельная площадь поверхности горючих сланцев и сланцевой золы

Показатель	Метод	Единица измерения	Горючие сланцы	Сланцевая зола
S _y	MultiPointBET	см ² /г	12,93	2,29
S _y	BJHmethod (adsorption)	см ² /г	11,57	1,24
S _y	BJHmethod (desorption)	см ² /г	12,32	2,24
Суммарный объем микропор	BJHmethod (adsorption)	см ³ /г	0,190	0,037
Суммарный объем микропор	BJHmethod (desorption)	см ³ /г	0,190	0,037
Средний диаметр микропор		нм	15,9	25,4
Объем микропор с диаметром менее 227 нм		см ³ /г	0,051	0,00459

Таблица 3

Влияние состава и давления на прочностные характеристики брикетов

Характеристика материала			Физические свойства		
Состав брикета	Влажность материала, %	Давление, МПа	Механическая прочность		Термоустойчивость (800-1000 °С)
			Сопротивление		
			удару, количество падений	сжатию, кг/см²	
Фракция от 2 мм до 125 мкм					
Горючий сланец	11,6	10-15	1	0,5	Разрушился
Горючий сланец и вода	37	10-15	2	0,5	« «
Фракция менее 125 мкм					
Горючий сланец	11,6	10	1	0,5	Разрушился
		15	2	0,7	Не разрушился
Горючий сланец и вода	37	10	5	4,0	« «
		15	6	5,0	« «

В результате термического воздействия тонкопористая структура уплотняется (снижается суммарный объем микропор и удельная поверхность). Одновременно с уменьшением микропористости происходит увеличение объема макропор (рис. 5) [1].

Суммарный объем микропор горючих сланцев (по методу BJHmethod (desorption)) равен 0,190 см³/г, золы 0,037 см³/г (табл.2). Увеличение макропористости происходит из-за укрупнения агрегатов минеральной составляющей горючих сланцев. В работе было установлено, что по своему составу сланцевая зола состоит из силикатов.

В табл.3 приведены результаты экспериментов по влиянию состава и давления брикетирования на прочностные характеристики брикетов. Использовались фракции сланцевой мелочи от 2 мм до 125 мкм и менее 125 мкм, увеличение фракции при прессовании увеличивает износ деталей пресса и расход энергии на раздавливание.



С увеличением влажности брикетируемого материала фракцией менее 125 мкм с 11,6 до 37 % и повышения давления брикетирования с 10 до 15 МПа улучшаются механические (прочностные) характеристики сланцевых брикетов (табл.3).

По результатам эксперимента установлено, что оптимальным материалом для брикетирования является горючий сланец фракции менее 125 мкм влажностью 37 %, давление при брикетировании 15 МПа. Полученный брикет имеет следующие механические характеристики:

- сопротивление удару – выдерживает шесть падений;
- сопротивление на сжатие $\delta_{сж} = 5 \text{ кг/см}^2$;
- термоустойчив при температуре 800-1000 °С.

Для эффективного использования сланцевой мелочи различной крупности дополнительно были проведены исследования по брикетированию материала следующего фракционного состава: 50 % фракции 2 мм – 125 мкм и 50 % – менее 125 мкм. При увеличении размера фракции необходимо увеличить давление и время брикетирования, поэтому при исследовании максимальная крупность фракции была от 2 мм до 125 мкм. Результаты эксперимента приведены в табл.4.

Таблица 4

Результаты исследований брикетирования (давление 15 МПа)

Характеристика материала		Физические свойства		
Состав брикета	Влажность материала, %	Механическая прочность		Термоустойчивость (800-1000 °С)
		Сопротивление		
		удару, количество падений	сжатию, кг/см²	
Горючий сланец	8	1	0,5	Разрушился
	11,6	2	1,0	« «
Горючий сланец и вода	23	4	3,0	Не разрушился
	37	2	1,0	« «
	40	2	1,0	« «

При рациональном фракционном составе крупностью менее 125 мкм и 2 мм – 125 мкм (соотношение 1:1), оптимальная влажность материала 23 %. Полученный брикет имеет следующие механические характеристики:

- сопротивление удару – выдерживает четыре падения;
- сопротивление на сжатие $\delta_{сж} = 3 \text{ кг/см}^2$;
- термоустойчив при температуре 800-1000 °С.

Заключение

1. При термической обработке горючих сланцев в инертной атмосфере протекает диссоциация, диагностируемая на двух четких ступенях изменения массы: 331-520 °С, (убыль массы 24,6 %, обусловлена выделением и последующим испарением сланцевой смолы) и 679-806 °С (12,2 %, обусловлена разложением минеральных составляющих горючих сланцев – кальцита, доломита). Общая убыль массы навески в процессе нагрева от комнатной температуры до 1000 °С составляет 42,6 %.

2. Процессы диссоциации и выхода летучих компонентов сланцев (в инертной атмосфере) сопровождаются тремя эндотермическими эффектами в температурных диапазонах 364-489 °С (битумизация), 507-527 °С (испарение сланцевой смолы) и 674-808 °С (разложение минеральной составляющей) соответственно.

3. Суммарный объем микропор горючих сланцев (по методу ВJHmethod (desorption)) равен 0,190 см³/г, золы – 0,037 см³/г.

4. При добыче и переработке горючих сланцев образуется сланцевая мелочь разного фракционного состава, которая практически не используется для дальнейшей переработки и складывается в отвалах. В результате проведенных исследований были определены условия для брикетирования сланцевой мелочи, а именно:

- фракция менее 125 мкм, влажность материала 37 %, давление брикетирования 15 МПа; механические характеристики брикета: сопротивление удару – выдерживает шесть падений, сопротивление на сжатие – $\delta_{сж} = 5 \text{ кг/см}^2$, термоустойчив при температуре 800-1000 °С;



• фракция 2 мм – 125 мкм и менее 125 мкм (1:1), оптимальная влажность материала – 23 %, давление брикетирования 15 МПа, механические характеристики брикета: сопротивление удару – выдерживает четыре падения, сопротивление на сжатие $-\delta_{сж} = 3 \text{ кг/см}^2$, термоустойчив при температуре 800-1000 °С.

Установлено:

- сланцевая мелочь брикетируется без добавления связующих веществ, что снижает себестоимость готовой продукции;
- увеличение давления брикетирования (с 10 до 15 МПа) и влажности материала (с 11,6 до 37 %) улучшает прочностные характеристики брикетов;
- брикетирование сланцевой мелочи можно осуществлять без предварительной сушки материала, так как капиллярные силы адсорбированной жидкости обеспечивают необходимое сцепление поверхности частиц материала.

5. По проведенным исследованиям химического состава горючих сланцев установлено, что минеральная часть горючих сланцев включает в основном следующие оксиды: Si_2O , Al_2O , CaO , Fe_2O_3 . Исходя из анализа минеральной части горючих сланцев, можно предложить способы комплексного использования как органической, так и минеральной части сланцев, а именно:

- использовать горючие сланцы и сланцевую золу в качестве природного минерального фильтрующего или сорбционного материала для очистки воды от органических загрязнений (нефти и нефтепродуктов) и тяжелых металлов;
- использовать минеральную составляющую горючих сланцев (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3) в качестве флюсующей добавки для восстановления металлов в металлургической промышленности.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания проекта № 10.1850.2014/К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондрашева Н.К. Исследование сырья и продуктов термической переработки горючих сланцев / Н.К.Кондрашева, С.Н.Салтыкова // Записки Горного института. 2016. Т.217. С.88-96.
2. Минерально-сырьевые ресурсы России и мировой опыт природопользования / Т.С.Смирнова, Л.М.Вахидова, Ш.Н.У.Мирабидинов, С.А.Молотов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2013. № 7. С.7-17.
3. Назаренко М.Ю. Перспективы добычи и комплексного использования горючих сланцев в России / М.Ю.Назаренко, Н.К.Кондрашева, С.Н.Салтыкова // Горный журнал. 2016. № 2. С.36-38.
4. Рудина М.Г. Справочник сланцепереработчика / М.Г.Рудина, Н.Д.Серебрянникова. Л.: Химия, 1988. 256 с.
5. Стрижакова Ю.А. Горючие сланцы – потенциальный источник сырья для топливно-энергетической и химической промышленности / Ю.А.Стрижакова, Т.В.Усова, В.Ф.Третьяков // Химия и технология органических веществ: Вестник МИТХТ. 2006. № 4. С.76-85.
6. Юдович Я.Э. Горючие сланцы Республики Коми. Проблемы освоения. Сыктывкар: Геопринт, 2013. 90 с.
7. Leimbi-Merike R. Composition and properties of oil shale ash concrete / R.Leimbi-Merike, H.Tiina, L.Eneli, K.Rein // Oil shale. 2014. Vol.31. N 2. P.147-160.
8. Nazarenko M.Yu. Physicochemical properties of fuel shale / M.Yu.Nazarenko, V.Yu.Bazhin, S.N.Saltykova, G.V.Kononov // Coke and Chemistry. 2014. Vol.57. N 3. P.129-133.
9. Nazarenko M.Yu. Change in composition and properties of fuel shales during heat treatment / M.Yu.Nazarenko, V.Yu.Bazhin, S.N.Saltykova, F.Yu.Sharikov // Coke and Chemistry. 2014. Vol.57. N 10. P.413-416.
10. Raado L.-M. Oil shale ash based stone formation – hydration, hardening dynamics and phase transformations / L.-M.Raado, K.Rein, T.Hain // Oil shale. 2010. Vol.31. N 1. P.91-101.
11. Wang Q. Geochemistry of rare earth and other trace elements in Chinese oil shale / Q.Wang, J.Bai, J.Ge, Y.Z.Wie, S.Li // Oil shale. 2014. Vol.31. N 3. P.266-277.
12. Probstein R.F. Synthetic fuels / R.F.Probstein, R.F.Hicks. New York: McGraw-Hill, 1982. 490 p.
13. Baughman G.L. Synthetic fuels Handbook. Denver: Cameron Engineers Inc. 1978. 340 p.

Авторы: Н.К.Кондрашева, д-р техн. наук, заведующая кафедрой, natalia_kondrasheva@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия), С.Н.Салтыкова, канд. техн. наук, доцент, ssn_58@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).

Статья принята к публикации 25.05.2016.



УДК 669.1

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СЕЛЕНА И ХРОМА В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ ПРИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ЭКСТРАКЦИОННОГО ПОЛУЧЕНИЯ РЕНИЯ

Г.В.ПЕТРОВ¹, М.И.КАЛАШНИКОВА², С.Б.ФОКИНА¹

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Россия

² ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия

Основным источником селена выступают медьэлектролитные шламы. Однако при пирометаллургической переработке сульфидных полиметаллических руд заметное количество селена наряду с радиогенным осмием и рением концентрируется в твердофазных продуктах экстракционной переработки промывной кислоты и не извлекается, теряясь со сбросными хромсодержащими растворами осмиевого передела.

В статье отражены результаты исследований по восстановлению селена в серно-кислой хромсодержащей среде с использованием сернистого газа и сульфита натрия. При использовании указанных восстановителей в оптимальных условиях обеспечивается практически полное восстановление селена (VI), селен (IV) при этом восстанавливается в количестве не более 60 %. Присутствующий в растворах хром (III) не влияет на показатели восстановления селена. Хром (VI) практически нацело восстанавливается до трехвалентного состояния, что в свою очередь исключает его негативное воздействие на показатели последующей сорбции рения из очищенных от селена растворов. Учитывая высокие показатели по выделению селена из серно-кислых хромсодержащих растворов, образующихся при получении радиогенного осмия, и сернистым газом и сульфитом натрия, выбор метода восстановления селена в значительной степени будет определяться конкретными особенностями предприятия.

Ключевые слова: селен, промывная кислота, восстановление, хром, сульфидные медные руды.

Как цитировать эту статью: Петров Г.В. Закономерности поведения селена и хрома в окислительно-восстановительных процессах при гидрометаллургической переработке твердофазных продуктов экстракционного получения рения / Г.В.Петров, М.И.Калашникова, С.Б.Фокина // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.601-606. DOI 10.18454/PMI.2016.4.601

Введение. Расширение наукоемких областей на мировом рынке в ближайшее время вызовет повышенный спрос на селен, что обуславливает необходимость разработки методов извлечения селена из полупродуктов металлургических производств. Общее извлечение селена на металлургических предприятиях определяется степенью комплексности использования сырья. Крупнейшими российскими производителями селена являются ГМК «Норильский никель» (~100 т/год), Уральская горно-металлургическая компания (80 т/год) и Кыштымский медеплавильный завод (5 т/год) [10, 20].

Развитие интенсивных высокотемпературных технологий переработки медного и медно-никелевого сырья сопровождается увеличением степени перехода селена в газовую фазу и изменением его распределения между основными продуктами-концентраторами – шламами электролиза меди [16, 19], серно-кислыми шламами и промывной серной кислотой. Происходящее в заметных количествах накопление селена в промывной серной кислоте обуславливает целесообразность ее рассмотрения как самостоятельного источника селена наряду с традиционными продуктами, в первую очередь с электролитными.

При переработке медных ренийсодержащих руд Жезказганского месторождения Казахстана промывная кислота служит основным источником экстракционного получения рения, а также радио-генного осмия, получение которого происходит при переработке межфазных экстракционных осадков, образующихся в рениевом переделе [1, 5, 9, 11, 14, 15].

Гидрометаллургическая технология извлечения радиогенного осмия предусматривает окислительное вскрытие экстракционных осадков (5000 г/т Os) в серно-кислой среде, в качестве окислителя взят шестивалентный хром. Селен и рений при этом переходят в серно-кислый раствор, концентрация хрома в котором находится на уровне 60-80 г/дм³. При этом около 80 % от общего содержания хрома составляют соединения трехвалентного хрома, а остальное количество находится в форме шестивалентного хрома. Концентрация селена, представленного его формами в высших степенях окисления с различным их соотношением, в растворе составляет 5-7 г/дм³, рения – до 1 дм³. С учетом полного перехода их из межфазных осадков в маточном растворе концентрируется до 5 % рения и заметное количество селена от исходного содержания в руде. Переработка маточных серно-кислых растворов предусматривает восстановление исходного раствора сульфитом натрия с последующим сорбционным выделением рения. Введение в технологическую схему операции восстановления шестивалентного хрома преимущественно ориентировано на предупреждение его негативного влияния на последующую сорбцию рения, однако может рассматриваться как перспективный элемент канала вывода и концентрирования селена [7, 12].

Существует ряд методов переработки селенсодержащих растворов, обеспечивающих достаточно высокое извлечение селена [2-4, 8, 18]. В то же время нетрадиционный для селеновых производств характер серно-кислых растворов с высоким ионным фоном хрома требует детального изучения применимости известных технологий.

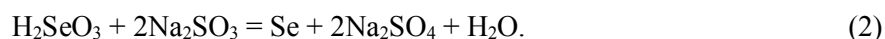
Поскольку на металлургических предприятиях наблюдается тенденция перехода от традиционных пирометаллургических технологий к SX-EW-технологиям, исключающим образование основных источников получения селена – анодных шламов, задача разработки эффективных технологий извлечения селена из растворов разного генезиса становится все более актуальной.

Методика работы. Эксперименты по осаждению селена осуществлялись на синтетических серно-кислых растворах, г/л: селен (IV) – 5-15, хром (III) – 60. В отдельных опытах в раствор вводились дихромат калия из расчета содержания 5 г/л Cr(VI) и селеновая кислота – 5 г/л Se (VI). Концентрация серной кислоты изменялась в интервале от 100 до 250 г/л. Интервал изменения температуры – 50-80 °С. В качестве реагентов-восстановителей использовались сернистый газ и сульфит натрия. Эксперименты проводились в термостатированном лабораторном реакторе с механическим перемешиванием пульпы (скорость вращения мешалки 500 об/мин). Подача сернистого газа осуществлялась в подимпеллерное пространство реактора для обеспечения максимальной степени диспергации сернистого газа в жидкой фазе.

Для получения сернистого газа использовали традиционный метод, основанный на взаимодействии концентрированной серной кислоты и сульфита натрия. Расход сернистого газа достигал двукратного избытка от стехиометрии и контролировался по количеству расходуемой серной кислоты по реакции



Эксперименты с сернисто-кислым натрием осуществлялись при избытке восстановителя от 150 до 250 % от теоретически необходимого по реакции



Контроль редокс-потенциала исследуемых систем осуществлялся с помощью платинового и насыщенного хлорсеребряного электродов с использованием рН-милливольтметра (рН = 673). Определение концентрации селена и хрома в растворах осуществлялось с использованием масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой на спектрометре (ICAP-6300Duo).

Результаты исследования и их обсуждение. Осаждение селена (IV) сернистым газом при постоянной скорости его продувки сопровождается снижением редокс-потенциала системы (рис.1). Учитывая, что в растворе присутствует несколько сопряженных окислительно-восстановительных систем, измеренные потенциалы являются компромиссными.

Началу процесса восстановления селенистой кислоты до селена соответствует первый скачок редокс-потенциала (рис.1). Отмечаемый затем горизонтальный участок на графической зависимости потенциала от времени свидетельствует о дальнейшем протекании процесса, причем фиксируемые при этом компромиссные потенциалы определяются наличием в растворе H_2SeO_3 и весьма близки по значению к теоретически рассчитанным для данной системы (см. таблицу):



Сравнение экспериментальных и расчетных значений редокс-потенциалов системы (3)

Условия опытов		$\varphi_{\text{т.р.}}$, мВ	$\varphi_{\text{эксп.}}$, мВ (отн.вод.эл.)
Концентрация H_2SO_4 , г/л	Температура, °С		
100	80	646	636
100	50	663	636
150	80	661	664
150	50	678	644
200	80	671	638
200	60	684	684
250	80	679	695
250	60	692	704

При расчетах среднее значение коэффициентов активности ионов в серной кислоте заданной концентрации было принято постоянным – 0,13, учитывая, что в зависимости от температуры и концентрации кислоты оно изменяется в диапазоне 0,086-0,151 [15]. Выполненные расчеты показали, что

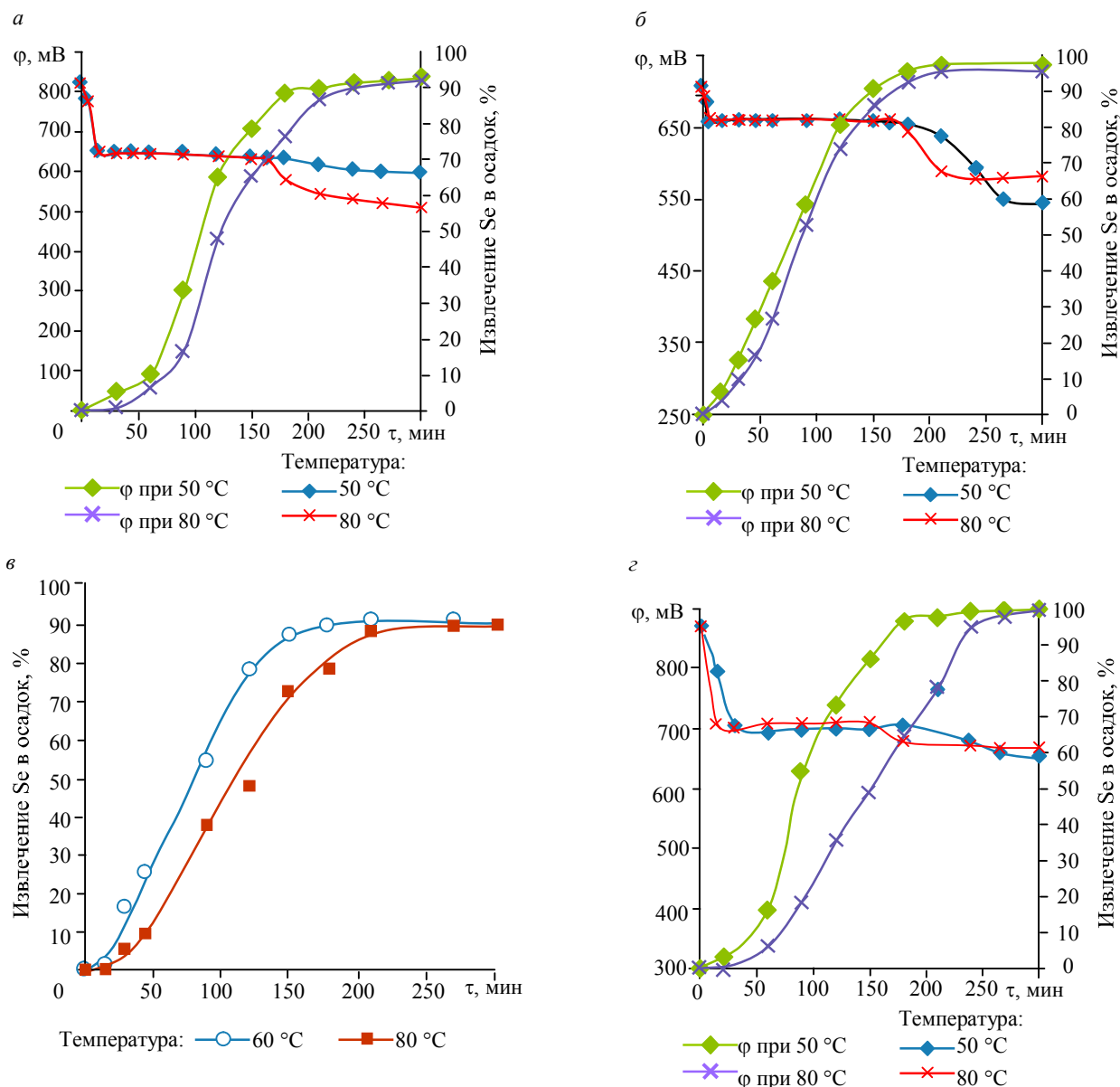


Рис.1. Кинетика осаждения селена (IV) сернистым газом в серно-кислых растворах

Состав раствора, г/л: а – Se(IV) – 5; H₂SO₄ – 100; б – Se(IV) – 5; H₂SO₄ – 150; в – Se(IV) – 5; H₂SO₄ – 200; г – Se(IV) – 5; H₂SO₄ – 250

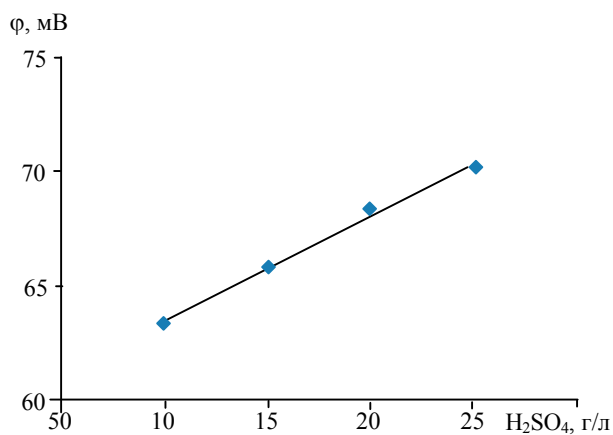


Рис.2. Зависимость потенциала восстановления селена (IV) сернистым газом от концентрации серной кислоты (температура 80 °С, концентрация селена 7,5 г/л)

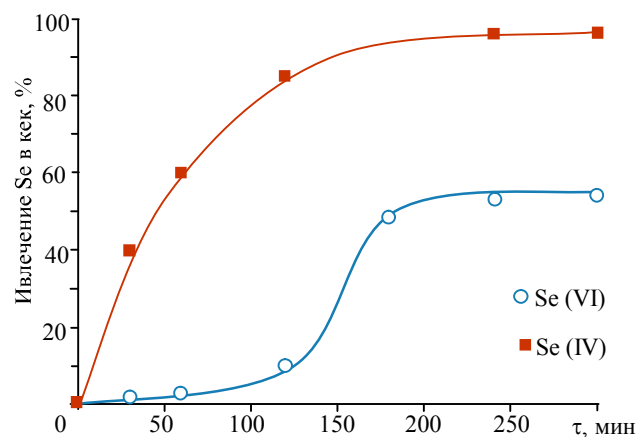


Рис.3. Выделение селена высших степеней окисления из серно-кислого хромосодержащего раствора в присутствии сернистого газа

Состав раствора, г/л: Se (IV) – 5; Se (VI) – 5; Cr(III) – 60, серная кислота – 200. Температура – 50 °С, максимальное время осаждения – 5 ч, расход сернистого газа – 300 % (реакция 1)

потенциалы, соответствующие выделению селена (IV) из раствора, свидетельствуют о весьма низком содержании в нем сернистого газа ($5 \cdot 10^{-16}$ г/л). По-видимому, сернистый газ, попадая в раствор, сразу же расходуется на восстановление селена (IV), что дает основания предположить ограничение скорости процесса восстановления селена (IV) скоростью растворения SO_2 . С ростом концентрации H_2SO_4 повышается redox-потенциал горизонтального участка кривой (рис.2), что отвечает уменьшению квазистационарной концентрации сернистого газа.

Второй скачок потенциала на кривых (см.рис.1) соответствует окончанию восстановления селена (IV), когда его концентрация в растворе близка к нулю. В этом случае окислительно-восстановительный потенциал исследуемых систем определяется растворением сернистого газа.

На кинетических кривых осаждения селена (IV) также имеются начальные горизонтальные участки, которые соответствуют, по всей вероятности, образованию зародышей новой фазы. При содержании серной кислоты в растворе 100 г/л протяженность этого участка наибольшая (рис.1, а). Далее, с повышением концентрации кислоты (150-250 г/л), время образования зародышей остается практически неизменным (рис.1, б – в).

Участки кинетических кривых, соответствующие непосредственно процессу восстановления селена (IV) сернистым газом, прямолинейны, т.е. скорость реакции восстановления не зависит от концентрации халькогена в растворе, и реакция (1) при данных условиях по концентрации селена равна нулю. Таким образом, подтверждается, что лимитирующей стадией процесса (1) является скорость растворения сернистого газа, которая, в свою очередь, является функцией многих факторов (температуры, концентрации H_2SO_4 и др.).

Полученные при предварительной оценке отрицательные значения кажущейся энергии активации процесса при различных концентрациях серной кислоты (–8,21; –15,22; –22,4 и –28,9 кДж/моль для 100, 150, 200 и 250 г/л H_2SO_4 соответственно) свидетельствуют о сложности формального описания этого процесса с позиции традиционного уравнения Аррениуса. По-видимому, решающую роль играет стадия абсорбции сернистого газа раствором, при этом процесс восстановления селена протекает преимущественно во внешнEDIFFУЗИОННОЙ области.

Уменьшение растворимости сернистого газа в серно-кислых растворах с повышением температуры говорит о снижении скорости внешней диффузии газа в реакционный объем, что, в свою очередь, снижает скорость реакции (1). Следовательно, отрицательные значения кажущихся энергий активаций формально характеризуют зависимость скорости диффузии сернистого газа от температуры.

Выполненные эксперименты показали, что процесс восстановления селена (IV) происходит практически полностью за 3 ч при расходе сернистого газа 150 % от теоретически необходимого по реакции (1).

Соотношение форм селена высших степеней окисления в серно-кислых хромсодержащих растворах переработки осмиевых полупродуктов определяется текущими параметрами процесса окисления и согласно аналитическим данным по составу растворов Se (IV): Se (VI) = 5:1-1:1.

Результаты экспериментов, выполненных на синтетических растворах при соотношении концентраций $C_{\text{Se(IV)}} : C_{\text{Se(VI)}} = 1:1$, свидетельствуют о заметном осаждении шестивалентного селена, которое начинается после выделения основной (около 80 %) части Se(IV) и не превышает 54 % за 3 ч при суммарном извлечении селена не более 80 % (рис.3).

Концентрация хрома (III) в синтетическом растворе составляет 60 г/л. В растворах Cr (III) образует нейтральные, отрицательно и положительно заряженные комплексы с координационным числом 6 и октаэдрической конфигурацией, относительное количество которых зависит от состава растворов. К таким комплексам относится комплекс Cr (III) с анионами SO_4^{2-} . В кислых средах преобладающей формой хрома (VI) является HCrO_4^- . Восстановление HCrO_4^- в кислых средах сопровождается поглощением H^+ :



Поэтому на снижение потенциала влияет не только снижение концентрации хрома, но и понижение кислотности среды [17].

Заметного влияния Cr (III) на показатели извлечения из серно-кислого раствора Se (IV) не обнаружено. Присутствие в растворе шестивалентного хрома в относительно низкой концентрации существенно не изменяет начальный окислительно-восстановительный потенциал исследуемой системы (равновесный redox-потенциал колеблется в интервале 550-620 мВ отн. вод. эл.). Продувка сернистым газом синтетического серно-кислого раствора, содержащего, г/л: Cr (III)–60, Cr (VI) – 5,

Se (IV) – 5 и Se (VI) – 1 г/л при температуре 50 °С в течение 3 ч (общий расход восстановителя до 300 % от теоретически необходимого по реакции (1)) обеспечивает полное восстановление шестивалентного хрома и выделение до 90 % селена в виде склонного к окомкованию черно-серого осадка.

При использовании сернисто-кислого натрия независимо от кислотности среды в первые 5-10 мин наблюдается резкое снижение концентрации селена (IV) в синтетическом растворе с 15 до 0,5-1,0 г/л, что свидетельствует о значительно большей скорости процесса восстановления селена сульфитом натрия в сравнении с сернистым газом. Скорость осаждения селена не зависит от концентрации кислоты, а глубина осаждения с повышением кислотности возрастает (рис.4).

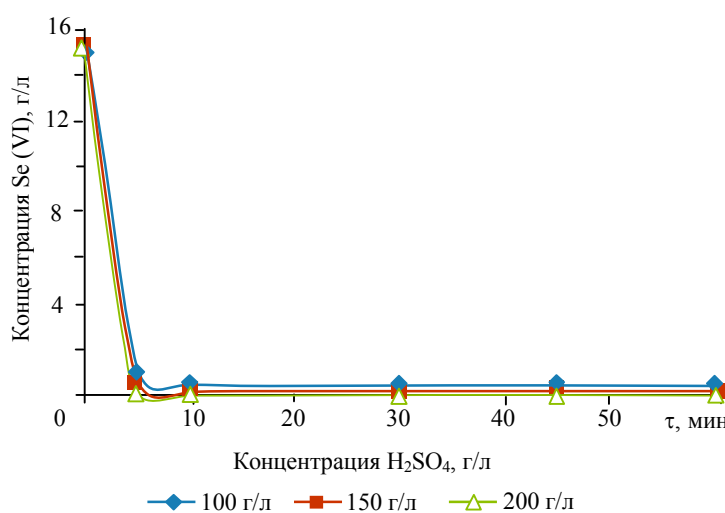


Рис.4. Осаждение селена (IV) сульфитом натрия

Состав раствора, г/л: Se(IV) – 5, H₂SO₄ – 100, 150 и 200 г/л. Температура – 50 °С, максимальное время осаждения – 6 ч, расход сульфита натрия – 150 % от теоретически необходимого по реакции (2)

Увеличение скорости окислительно-восстановительной реакции обусловлено снятием диффузионных ограничений, связанных с растворением сернистого газа. Влияние кислотности среды сказывается на глубине выделения селена (IV) при малых остаточных концентрациях его в растворе. Концентрация серной кислоты 200 г/л является оптимальной, обеспечивавшей осаждение селена до остаточной концентрации 0,05-0,03 г/л. Полуторакратный избыток сульфита гарантирует высокое извлечение селена (IV) в черновой продукт.

При наличии в синтетическом растворе хрома (VI) высокое извлечение селена в кек сохраняется при оптимальных параметрах восстановительного процесса. При этом степень восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного состояния достигает 95-97 % [13].

Выполненные эксперименты показали, что при восстановлении селена (IV) из синтетических серно-кислых растворов сульфитом натрия оптимальным следует считать следующий режим процесса: концентрация серной кислоты – 200 г/л; температура – 50 °С; продолжительность – 30 мин; 1,5-кратный расход восстановителя.

Использование сульфита натрия для обработки в этих условиях технологического серно-кислого раствора, полученного после гидротермальной отгонки тетраоксида осмия в присутствии оксида хрома CrO₃ из межфазного осадка (0,91 % Se, 5,6 % Re, 5160 г/т Os), обеспечивает количественное восстановление до 92,5 % четырехвалентной формы селена и менее 48 % Se (VI), а также полный перевод шестивалентного хрома в трехвалентное состояние. Общее извлечение селена из маточного раствора, характеризующегося соотношением форм селена $C_{\text{Se(IV)}} : C_{\text{Se(VI)}} = 5:1$, составляет 90-92 %.

Выводы

1. Извлечение селена из сульфатных растворов осмиевого передела определяется соотношением Se (IV) : Se (VI), которое зависит от параметров процесса окисления экстракционных осадков и находится в пределах 5:1-1:1.
2. Применение сернистого газа позволяет обеспечить практически полное восстановление селена (IV) и около 55 % селена (VI) при температуре 50 °С, концентрации серной кислоты 150-200 г/л за 3 ч и расходе восстановителя 150-200 % от теоретически необходимого.
3. Отрицательное влияние температуры на процесс восстановления селена сернистым газом обусловлено снижением растворимости последнего с повышением температуры, что является лимитирующим фактором протекания реакции. Рассчитанные отрицательные значения кажущейся энергии активации (–8,21; –15,22; –22,4 и –28,9 кДж/моль в исследованном диапазоне кислотности) восстановления селена сернистым газом формально характеризуют зависимость скорости диффузии сернистого газа в раствор от температуры процесса.



4. Процесс выделения селена с применением сульфита натрия характеризуется значительно большей скоростью восстановления, что обусловлено снятием диффузионных ограничений, связанных с растворением сернистого газа. В течение 30 мин при кислотности 200 г/л H_2SO_4 , температуре 50 °C и 1,5-кратном расходе восстановителя обеспечивается восстановление до 92,5 % четырехвалентной формы селена и не менее 48 % Se (VI).

5. Выбор метода восстановления в значительной степени будет определяться конкретными особенностями предприятия. Процесс восстановления сульфитом натрия (сернистым газом) сопровождается интенсивным вспениванием серно-кислого раствора, а также получением высокодисперсного селена. Высокий расход сернистого газа и продолжительность процесса также в определенной степени может осложнить промышленную реализацию данного варианта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абишева З.С. Вклад института металлургии и обогащения в организацию производства соединений рения и изотопа осмия-187 в Казахстане / З.С.Абишева, А.Н.Загородняя // Вестник МИТХТ. 2013. Т.8. № 3. С.34-48.
2. Букетов Е.А. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов / Е.А.Букетов, М.З.Угорец. Алма-Ата: Наука КазССР, 1975. 330 с.
3. Грейвер Т.Н. Разработка методов извлечения селена из растворов, содержащих селен (VI) / Т.Н.Грейвер, М.А.Ласточкина, Г.В.Глазун // Цветные металлы. 2011. № 8/9. С.111-115.
4. Грейвер Т.Н. Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования / Т.Н.Грейвер, И.Г.Зайцева, В.М.Косов. М.: Металлургия, 1977. 296 с.
5. Загородняя А.Н. Распределение рения и осмия по продуктам переработки сульфидного медного сырья / А.Н.Загородняя, З.С.Абишева, Т.Н.Букуров // Цветные металлы. 1997. № 9. С.47-50.
6. Извлечение селена из продуктов газоочистки ОАО «Кольская ГМК» / Н.С.Арешина, А.Г.Касиков, И.Э.Мальц и др. // Цветные металлы. 2011. № 11. С.32-38.
7. Извлечение рения при гидрометаллургической переработке осмийсодержащих полупродуктов сульфидных медных руд / А.Я.Бодуэн, Г.В.Петров, А.Ю.Спыну, Ю.В.Андреев, И.И.Мардарь // Записки Горного института. 2013. Т.202. С.161-163.
8. Комплексная переработка промывной серной кислоты медно-никелевого производства экстракционным способом / А.Г.Касиков, Н.С.Арешина, М.В.Кудряков, О.А.Хомченко // Химическая технология. 2005. № 6. С.25-31.
9. Ниязбеков К.К. Рений и осмий Жезказгана – проблемы и перспективы / К.К.Ниязбеков, А.С.Мукушева, С.В.Беляев // Комплексная переработка минерального сырья: Сб. трудов. Алма-Ата. 2002. Т.3. С.239-243.
10. Наумов А.В. Мировые рынки селена и теллура: их состояние, кризис и его последствия / А.В.Наумов, М.А.Наумова // Цветные металлы. 2010. № 11. С.6-10.
11. О составе осадков, образующихся в процессе твердофазной экстракции рения / А.Н.Загородняя, З.С.Абишева, Е.И.Пономарева и др. // Комплексная переработка минерального сырья. 2002. Т.2. С. 52-56.
12. Попутное извлечение редких микроэлементов при комплексной переработке сульфидных медных руд / А.Я.Бодуэн, Г.В.Петров, А.Ю.Спыну, И.И.Мардарь // Металлург. 2014. № 1. С.83-85.
13. Петров Г.В. Сорбционное выделение рения из сульфатных хромсодержащих растворов / Г.В.Петров, Ю.В.Андреев, А.Ю.Спыну // Сборник докладов Четвертого международного конгресса «Цветные металлы-2012», Красноярск, 2012. С.166-169.
14. Садыканова С.Э. Выявление причин формирования межфазных образований в экстракционной технологии извлечения рения из промывной серной кислоты медного производства и методы их переработки: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Алматы, 2010. 22 с.
15. Справочник химика / Под ред. В.П.Никольского. М.: Химия. 1964. Т.3. 1008 с.
16. Мастюгин С.А. Шламы электролитического рафинирования меди и никеля / С.А.Мастюгин, Н.А.Волкова, С.С.Набойченко, М.А.Ласточкина / УрФУ. Екатеринбург, 2013. 258 с.
17. Янтилина Д.Р. Промышленные технологии восстановления соединений шестивалентного хрома // Башкирский химический журнал. 2006. Т.13. № 2. С.116-118.
18. Geoffroy N. The elimination of selenium(IV) from aqueous solution by precipitation with sodium sulfide / N.Geoffroy, G.P.Demopoulos // Journal of Hazardous Materials. 2011. Vol.185. Iss.1. P.148-154.
19. James E. Hoffmann. Recovering selenium and tellurium from copper refinery slimes // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 1989. Vol.41. Iss.7. P.33-38.
20. Kul'chitskii N.A. Modern state of markets of selenium and selenium-based compounds / N.A.Kul'chitskii, A.V.Naumov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2015. Vol.56. Iss.4. P.409-416.

Авторы: Г.В.Петров, д-р техн. наук, профессор, petroffg@yandex.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия), М.И.Калашникова, д-р техн. наук, начальник сектора гидрометаллургии, kalashnikova_mi@yandex.ru (ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия), С.Б.Фокина, канд. техн. наук, ассистент, fokina_sb@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).

Статья принята к публикации 18.04.2016.



УДК 662.73

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

А.Н.ШАБАРОВ, Н.В.НИКОЛАЕВА

Санкт-Петербургский горный университет, Россия

В работе изучено современное состояние проблем, связанных с накоплением, переработкой и утилизацией отходов сжигания углей. Проведен анализ практики обогащения техногенного материала гравитационными, магнитными методами и флотационными методами обогащения. Представлен качественный и количественный микроскопический анализ материала. Объектом исследования были золошлаковые отходы (ЗШМ) ТЭЦ и зола от сжигания углей. Основная часть металлов локализуется в углях и золе углей в тонкодисперсной (1-10 мкм) минеральной форме. Обнаружены разнообразные самородные металлы и интерметаллические соединения, сульфиды, карбонаты, сульфаты, вольфраматы, силикаты, фосфаты редких земель, ниобаты. Каждый из металлов образует несколько минеральных фаз, например, вольфрам отмечается в форме вольфрамит, штотльцита, ферберита, шеелита и в виде примесей. Разнообразен не только состав соединений, но также и морфология зерен: хорошо образованные и скелетные кристаллы, сростки и ажурные скопления кристаллов, двойники, обломки кристаллов; друзы, глобулы и микросферулы; пористые формы, хлопьевидные и пластинчатые пакеты, комковатые скопления и др. На основе проведенного химического силикатного анализа содержания основных компонентов ЗШМ рассчитаны петрохимические характеристики материала. Предварительные анализы показали в ЗШМ присутствие 5-11 % железосодержащих компонентов. Был исследован метод магнитного обогащения техногенных отходов с помощью высокоградиентной магнитной сепарации. Результаты выполненных исследований показали, что тонкий класс ЗШМ наиболее эффективно разделяется в сепараторах с высокоградиентной магнитной системой.

На основании проведенных исследований обоснована технологическая схема комплексной переработки техногенного углеродсодержащего материала, включающая флотацию, гравитационное разделение, магнитно-гетерофлюккулационное обогащение и высокоградиентную магнитную сепарацию. Рассчитанный показатель комплексности доказал эффективность комплексной переработки.

Ключевые слова: золошлаковый материал, высокоградиентная магнитная сепарация, комплексная переработка, коэффициент комплексного использования.

Как цитировать эту статью: Шабаров А.Н. Комплексное использование отходов переработки теплоэлектростанций / А.Н.Шабаров, Н.В.Николаева // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.607-610. DOI 10.18454/PMI.2016.4.607

Введение. Эффективность работы всех отраслей промышленности необходимо оценивать с точки зрения баланса между массой готового продукта и объемом образуемых техногенных отходов. Наиболее неблагоприятными в этом плане являются предприятия топливно-энергетического комплекса, а именно тепловые электрические станции, являющиеся источниками массированных атмосферных выбросов и крупнотоннажных твердых отходов (золошлаковых материалов). В настоящее время в связи с ежегодным снижением разведанных запасов полезных ископаемых зола может стать источником полезных ископаемых при вторичной переработке [3, 4, 7]. Основная масса золы – это оксиды кремния, алюминия, железа, кальция, калия, титана. Также отмечается присутствие ценных компонентов: золота, металлов платиновой группы, редкоземельных, зачастую достигающих величин, оптимальных для промышленной отработки. Однако сложный вещественный состав материала, наличие несгоревшего угля (недожога), тонкодисперсных частиц ценных компонентов и частичное нахождение их в коллоидной форме в поровом пространстве материала требует дополнительных операций к классическим технологическим схемам переработки [1, 2, 9, 10].

Основные свойства золошлаковых материалов определяются следующими особенностями:

- формированием угольного пласта (природные факторы);
- процессом сжигания твердого топлива, золоудаления и пылеулавливания (технологические факторы);
- хранением золошлаковых отходов (природные факторы).

Исследование возможности комплексной переработки ЗШМ. Объектом исследования были золошлаковые отходы (ЗШМ) ТЭЦ и зола от сжигания углей. Проведенные качественный и количественный микроскопический анализы материала показали, что в кристаллической составляющей ЗШМ присутствует до 150 минералов. Преобладающие минералы – мета- и ортосиликаты, алюминаты, ферриты, алюмоферриты, шпинели, дендритовидные глинистые минералы, оксиды, в том числе кварц, тридимит, кристобалит, корунд, глинозем, окиси кальция, магния и др. Часто отмечаются в небольших количествах рудные минералы – касситерит, вольфрамит, станин и др., присутствуют сульфиды – пирит, пирротин, арсенопирит и др., сульфаты, хлориды и очень редко – фториды. В результате гидрохимических процессов и выветривания в золоотвалах появляются вторичные минералы – кальцит, портландит, гидроокиси железа, цеолиты и др.

Большой интерес представляют самородные элементы и интерметаллиды, среди которых установлены: свинец, серебро, золото, платина, ртуть, железо, никелистое железо, хромферриды, медистое золото, различные сплавы меди, никеля, хрома (с кремнием) и др. Их размеры от первых до десятков микрон. В свежих золах они несут следы термической обработки (частичное оплавление, сплавление с другими минералами и агрегатами). В старых золах нередко происходит их самоочищение.

Бликий набор элементов обычно содержат и вмещающие угли породы, но в меньших концентрациях. Основная часть металлов локализуется в углях и золе углей в тонкодисперсной (1-10 мкм) минеральной форме. Обнаружены разнообразные самородные металлы и интерметаллические соединения, сульфиды, карбонаты, сульфаты, вольфраматы, силикаты, фосфаты редких земель, ниобаты. Каждый из металлов образует несколько минеральных фаз, например, вольфрам отмечается в форме вольфрамит, штольцита, ферберита, шеелита и в виде примесей. Разнообразен не только состав соединений, но также и морфология зерен: хорошо образованные и скелетные кристаллы, сростки и ажурные скопления кристаллов, двойники, обломки кристаллов; друзы, глобулы и микросферулы; пористые формы, хлопьевидные и пластинчатые пакеты, комковатые скопления и др. Необходимо отметить, что осадочные породы, содержащие минералы Au и PGE, характеризуются аномальной геохимией (рис.1). Это выражается в совместном обогащении металлоносных пород сидерофильными, халькофильными, литофильными элементами.

Материал отходов ТЭЦ представлен тонким классом крупности с долей класса – 40 мкм до 20 %. Исследования по изучению технологических свойств золошлаковых отвалов с точки зрения извлечения благородных металлов показали, что массовая доля золота в изученной пробе колеблется от 0,1 до 0,9 г/т. Часть золота находится в свободном виде и может извлекаться гравитационными методами. Количество гравитационно извлекаемого золота варьирует от 5 до 45 %, иногда достигает 70 %. Материал, отобранный из лежалых отвалов, содержит большее количество свободного золота, чем материал текущих отвалов. В пробах, отобранных на разгрузке печей сжигания, содержится минимальное количество свободно-

го золота, однако там же в отдельных пробах фиксируются «ураганные» содержания золота (до 3-20 г/т). В таких пробах установлено наличие наиболее крупных золотин. При электронно-микроскопическом исследовании продуктов обогащения (удаления недожога, флотации) в пробах отмечаются микронные зерна самородного золота сложного техногенного сплава с золотом и зерна серебра.

На основе проведенного химического силикатного анализа содержания основных компонентов ЗШМ рассчитаны петрохимические характеристики материала: силикатный модуль 1,82-1,99, в среднем 1,882; модуль основности 0,076-0,096, в среднем 0,086; коэффициент качества 0,02-0,04, среднее 0,03. В целом золы высококремнистые, кислые, с достаточно высоким содержанием алюминатов. Также предварительные анализы показали в ЗШМ присутствие 5-11 % железосодержащих компонентов (рис.2).

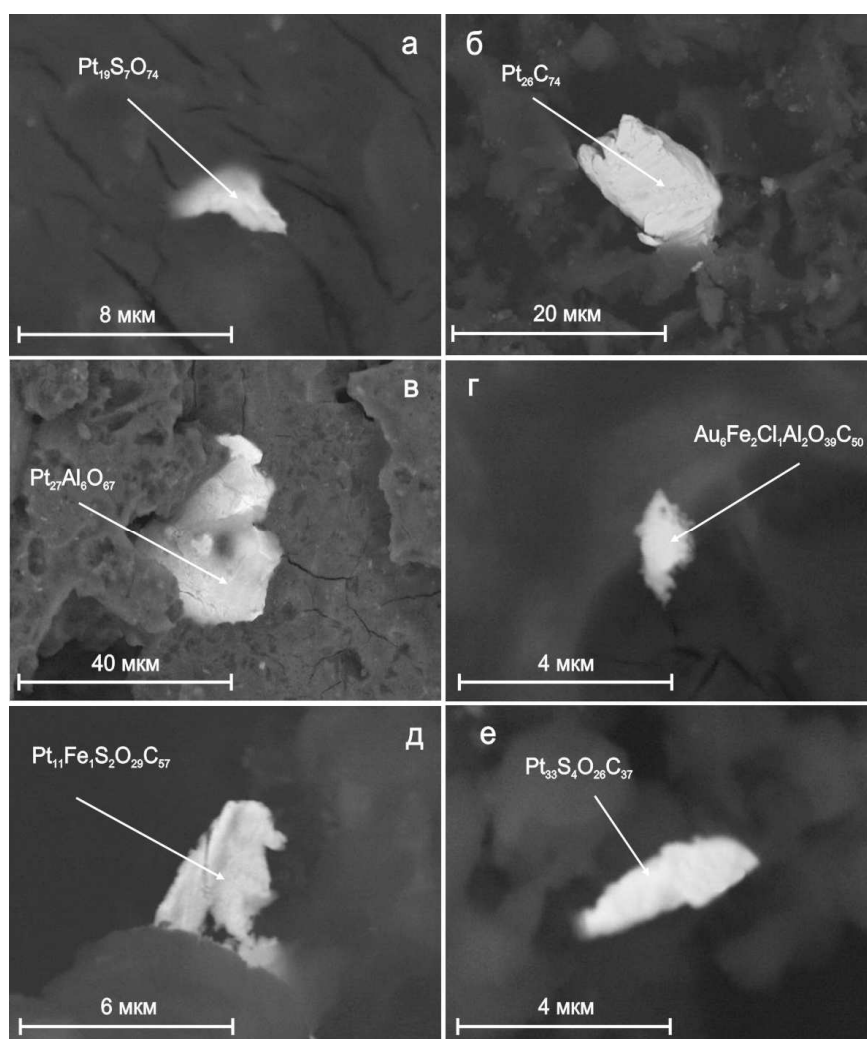


Рис.1. Включения благородных металлов в ЗШМ Хабаровской ТЭЦ

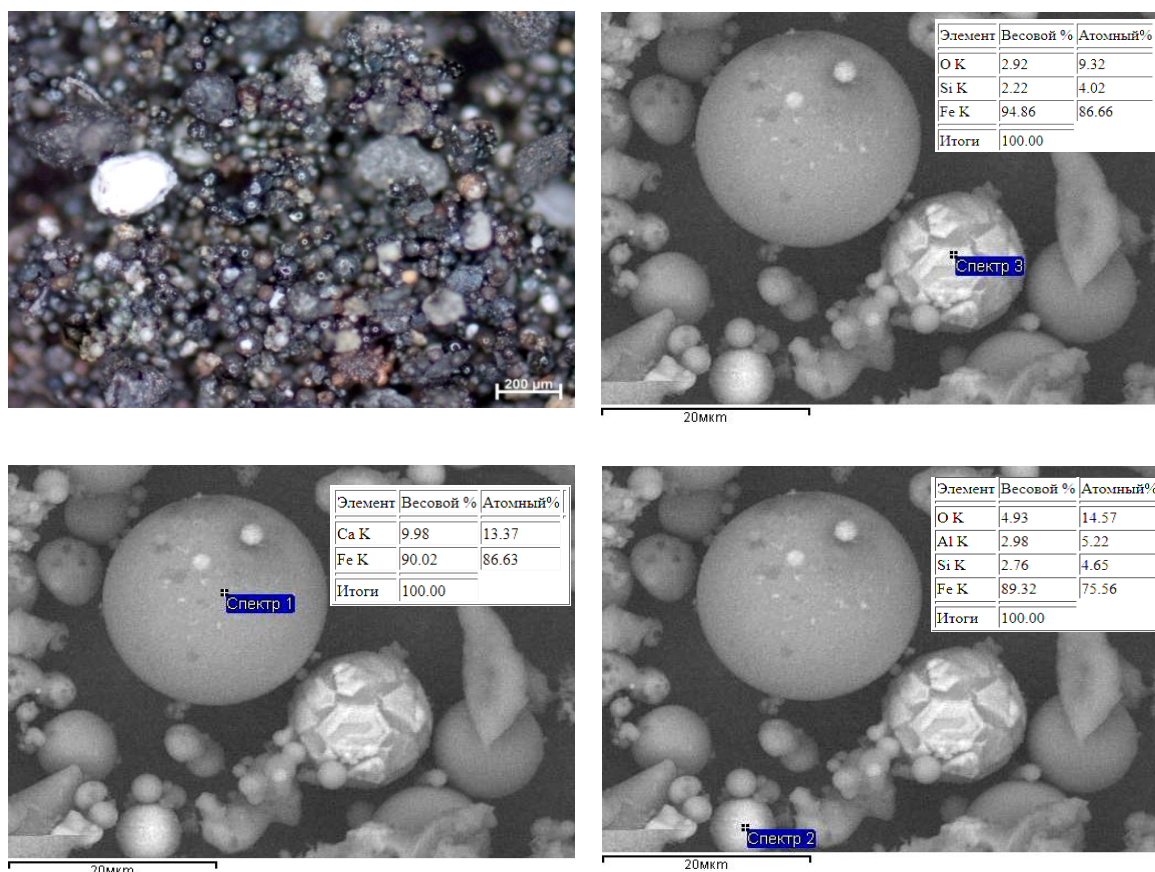


Рис.2. Электронное изображение магнитного концентрата

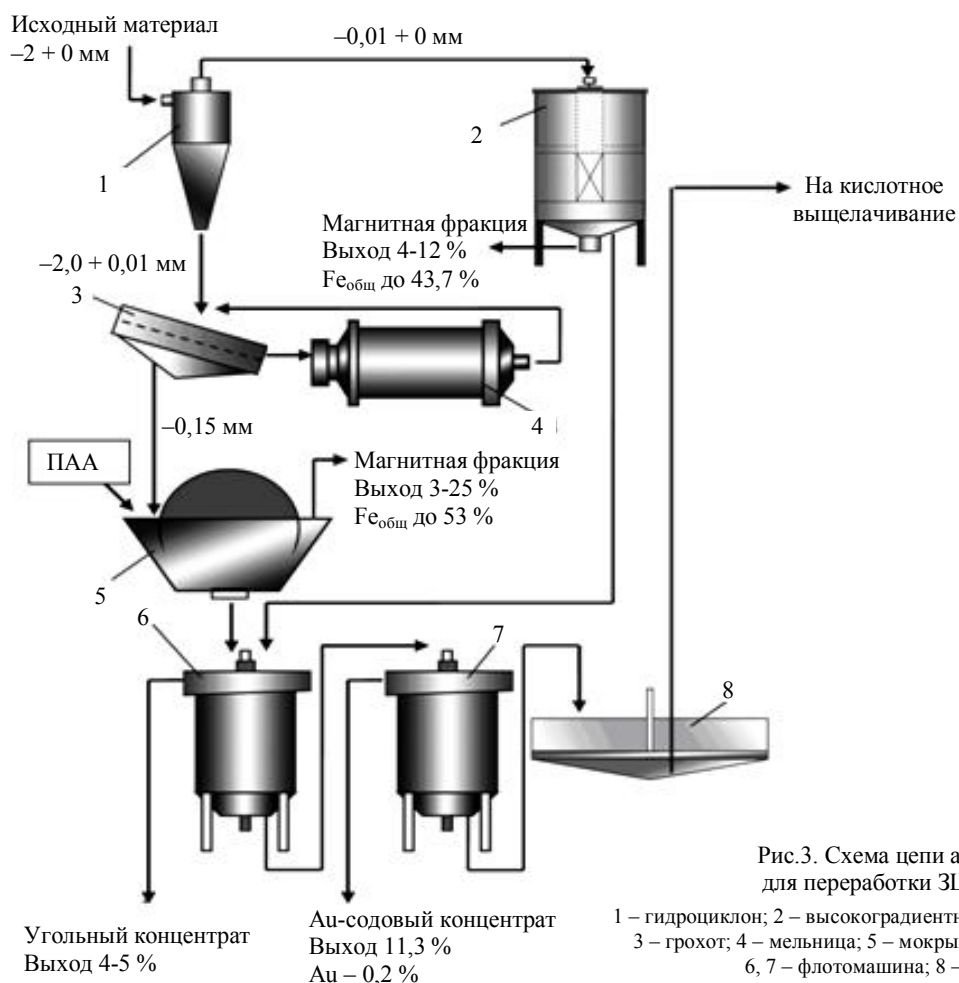


Рис.3. Схема цепи аппаратов для переработки ЗШМ ТЭЦ

1 – гидроциклон; 2 – высокоградиентный магнитный сепаратор;
3 – грохот; 4 – мельница; 5 – мокрый магнитный сепаратор;
6, 7 – флотомашина; 8 – сгуститель



Результаты проведенных исследований стали основой для разработки промышленной схемы переработки золошлаковых материалов [9-13]. Технологическая схема комплексной переработки ЗШО показана на рис.3.

Угольный концентрат в дальнейшем может использоваться как добавка для получения угольных брикетов. Концентрат железа, содержащий также хром, никель, молибден, ванадий, можно использовать в качестве сырья для металлургической промышленности, получая при этом сплавы с определенными свойствами. Значительные объемы магнитных микросфер используются в цементной промышленности для корректировки железного модуля клинкера. Полученный алюминийсодержащий продукт можно использовать в качестве коагулянта для очистки воды.

При комплексной переработке ЗШМ целесообразно выделять РРЭ из экстракта алюминийсодержащих компонентов селективными растворителями (высокомолекулярные кислоты: стеариновая, олеиновая, нафтеновые, а также первичные и третичные амины). Разделение хвостов магнитной сепарации на тяжелую и легкую фракции в процессе извлечения РЗЭ нецелесообразно, так как они распределяются по обеим фракциям. Сложность состава ЗШМ создает трудность в определении формации и минеральных форм РРЭ. Минеральные формы веществ утрачены, а физические свойства изменены вследствие процесса температурного воздействия при образовании ЗШМ.

Остатком комплексной переработки ЗШМ является инертная кремнийсодержащая масса, пригодная для использования в строительстве.

Заключение. На основании проведенных экспериментально-теоретических исследований предложена принципиальная схема технологической переработки углеродсодержащего техногенного сырья, включающая измельчение, магнитную сепарацию, в том числе и высокоградиентную магнитную сепарацию, флотацию и кислотную экстракцию целевых компонентов. Для оценки уровня переработки ЗШМ по предложенной схеме был рассчитан коэффициент комплексного использования, который составил 62,4 %.

Благодарность. Исследование выполнено в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) № 16-05-00460/16.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Т.Н. Технологические аспекты извлечения благородных и редких металлов из углеродсодержащих пород / Т.Н.Александрова, Е.Г.Панова // Записки Горного института. 2016. Т.217. С.72-79.
2. Александрова Т.Н. Извлечение магнитной фракции отходов сжигания углей с использованием высокоградиентной магнитной сепарации / Т.Н.Александрова, К.В.Прохоров, В.В.Львов // Горный журнал. 2015. № 12. С.4-8.
3. Зырянов В.В. Зола уноса – техногенное сырье / В.В.Зырянов, Д.В.Зырянов. М.: Маска, 2009. 320 с.
4. Крапивенцева В.В. Металлоносность углей Приамурья // Тихоокеанская геология. 2005. Т.24. № 1. С.73-84.
5. Патент № 2486012 РФ. Способ извлечения железосодержащих компонентов из техногенного материала тонкого класса / Т.Н.Александрова, К.В.Прохоров, Р.В.Богояков. Оpubл. 27.06.2013. Бюл. № 18.
6. Рассказова А.В. Рациональное использование бурых углей юга Дальнего Востока / А.В.Рассказова, Т.Н.Александрова, Н.А.Лаврик // Горный журнал. 2013. № 10. С.42-44.
7. Рубинштейн Ю.Б. Результаты исследований флотационного разделения золы уноса электростанций / Ю.Б.Рубинштейн, Е.К.Самойлова // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2008. № 8. С.388-396.
8. Скрипченко Е.В. Разработка технологии получения топливных брикетов из маловостребованного углеродсодержащего сырья / Е.В.Скрипченко, В.Ю.Калашникова, В.Б.Кусков // Записки Горного института. 2012. Т.196. С.147-149.
9. Черепанов А.А. Благородные металлы в золошлаковых отходах дальневосточных ТЭЦ // Тихоокеанская геология. 2008. Т.27. № 2. С.16-28.
10. Fan Yun. Effective utilization of waste ash from MSW and coal co-combustion power plant – Zeolite synthesis / Yun Fan, Fu-Shen Zhang, Jianxin Zhu, Zhengang Liu // Journal of Hazardous Materials. 2008. N 153. P.382-388.
11. Chen L. High-gradient magnetic separation of ultrafine particles with rod matrix // Mineral Processing & Extractive Metal. 2013. Iss.34. P.340-347.
12. Rasskazov I.Yu. Technogenic deposits in the dumps of mining and processing enterprises of the Far Eastern region // I.Yu.Rasskazov, N.I.Grehnev, T.N.Aleksandrova // Pacific Geology. 2014. Vol.33. N 1. P.102-114.
13. Rasskazova A.V. The increase of effectiveness of power utilization of brown coal of Russian Far East and prospects of valuable metals extraction / A.V.Rasskazova, T.N.Alexandrova, N.A.Lavrik // Eurasian Mining. 2014. Vol.1. P.25-27.

Авторы: А.Н.Шабаров, д-р техн. наук, проректор (директор) Научного центра геомеханики и проблем горного производства, post@spm.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия), Н.В.Николаева, канд. техн. наук, доцент, nadegdaspb@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).

Статья принята к публикации 25.05.2016.



УДК 02.2, 04.1

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ ПУЧКА БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ВОЗДУХЕ

В.С.СУХОМЛИНОВ¹, А.С.МУСТАФАЕВ²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

² Санкт-Петербургский горный университет, Россия

Работа посвящена разработке аналитической теории для оценки пространственного распределения энерговыделения при распространении пучка быстрых электронов в газе и, в частности, в воздухе при энергиях электронов 1-100 кэВ. Развивается подход, который был применен авторами [2, 3] при рассмотрении неупругого торможения электронов в воздухе. Основываясь на том, что неупругое взаимодействие, в основном, приводит к релаксации энергии, а упругое – к изотропизации распределения по направлениям, в работе вначале решается задача о нахождении функции распределения электронов с учетом только упругих столкновений. В заключительной части находится аналитическое решение поставленной задачи с учетом обоих видов торможения электронов в воздухе.

Проведенные расчеты показывают, что учет упругих столкновений приводит к росту пространственной плотности энерговыделения и сужению области, где выделяется основная энергия быстрых электронов, по сравнению с расчетами, в которых учитывается только неупругое торможение.

Ключевые слова: торможение пучка электронов с энергией 1-100 кэВ в газе, упругое и неупругое взаимодействие электронов, релаксация энергии и импульса, функция распределения электронов по скоростям, кинетическое уравнение Больцмана, численное моделирование методом Монте-Карло.

Как цитировать эту статью: Сухомлинов В.С. Пространственное распределение энерговыделения при распространении пучка быстрых электронов в воздухе / В.С.Сухомлинов, А.С.Мустафаев // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.611-621. DOI 10.18454/PMI.2016.4.611

Введение. При создании гиперзвуковых летательных аппаратов актуальна задача релаксации быстрых электронов с энергиями до 100 кэВ в газе. Для оптимизации внешнего аэродинамического обтекания, а также улучшения характеристик двигателей таких летательных аппаратов предлагается использовать МГД-управление газовыми потоками. При этом для создания МГД-эффекта можно применить высокоэнергетичный электронный пучок. Расчет степени ионизации возникающей плазмы сводится к вычислению пространственного распределения выделяемой в газе энергии. В свою очередь, это распределение рассчитывается с использованием метода Монте-Карло. Поскольку начальные энергии электронов велики, а дифференциальное сечение столкновения электронов с атомами и молекулами газа быстро падает с увеличением переданной атому энергии, потери энергии электронов при каждом столкновении малы. Это обстоятельство приводит к необходимости учета многих тысяч столкновений, что даже при современном быстродействии вычислительной техники требует больших затрат машинного времени.

Настоящая работа посвящена разработке аналитической теории для оценки пространственного распределения энерговыделения пучка быстрых электронов с энергией 1-100 кэВ при распространении в воздухе. Развивается подход, который был применен авторами [2, 3] при рассмотрении неупругого торможения электронов в воздухе.

Вначале решается задача о нахождении функции распределения электронов с учетом только упругих столкновений. В заключительной части находится аналитическое решение поставленной задачи с учетом обоих видов торможения электронов.

1. Решение уравнения Больцмана с учетом только упругих столкновений. Воспользуемся физической моделью, развитой в работе [2]. Кроме того, сохраним все обозначения, использованные в этой работе. Напомним, что мы рассматриваем приближение, в котором при неупругих столкновениях электронов с молекулами газа происходит изменение только энергии, а при упругих – направления движения. Как показано в [2], в рассматриваемых условиях это оправдано. Дифференциальное сечение упругого рассеяния электрона на молекулах, приведенное в [8], описывается формулой

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega} = \frac{r_0^2 Z^2 (1 - \beta^2)}{\beta^4 (1 - \cos \theta + 2\eta)^2}, \quad (1)$$

где r_0 – классический радиус электрона; $\alpha = Z/137$; $\beta = v/c$; Z , v и c – заряд ядра атома – мишени, скорость электрона и скорость света соответственно; θ – полярный угол рассеяния.

Параметр экранирования в приближении Мольера определяется соотношением [8]



$$\eta = 1,7 \cdot 10^{-5} Z^{\frac{2}{3}} \frac{(1-\beta^2)}{\beta^2} \left(1,33 + 3,76 \frac{\alpha^2}{\beta^2} \right). \quad (1a)$$

Уравнение Больцмана с учетом только упругих столкновений имеет вид

$$\mu \frac{\partial f}{\partial z} + \Lambda_e(E) f = 2\pi N \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 f(E, \mu', z) \sigma_e(E, \mu_0) d\mu' d\varphi, \quad (2)$$

где $\Lambda_e(E)$ – обратная длина свободного пробега относительно упругих столкновений; $\mu_0 = \cos\theta = \mu\mu' + \sqrt{1-\mu'^2}\sqrt{1-\mu^2}\cos\varphi$ – косинус угла рассеяния.

Поскольку функция распределения не зависит от азимутального угла φ , проводя интегрирование по этой переменной в правой части (2), получим

$$\mu \frac{\partial f}{\partial \tilde{z}} + f = \int_{-1}^1 f(E, \mu', z) g_e(E, \mu' \rightarrow \mu) d\mu', \quad (3)$$

где $\tilde{z} = z\Lambda_e(E)$; $g_e(E, \mu' \rightarrow \mu) = \frac{2A(\eta)(1+2\eta-\mu\mu')}{\{(\mu-\mu')^2 + 4\eta(1+\eta-\mu\mu')\}^{1,5}}$;

$$A(\eta) = \eta(1+\eta); \quad \Lambda_e(E) = \pi r_0^2 Z^2 \frac{(1-\beta^2)}{A(\eta)\beta^4}.$$

При этом выполняется условие нормировки

$$\int_{-1}^1 g_e(E, \mu' \rightarrow \mu) d\mu' = \int_{-1}^1 g_e(E, \mu' \rightarrow \mu) d\mu = 1.$$

Рассмотрим модельную индикатрису рассеяния $g_{me}(E, \mu' \rightarrow \mu)$:

$$g_{me}(E, \mu' \rightarrow \mu) = a_1(E)\delta(\mu'-\mu) + a_2(E). \quad (4)$$

Функции $a_1(E), a_2(E)$ выберем из условия равенства двух первых моментов модельной и точной индикатрис. Таким образом, получим

$$a_2 = \frac{1-a_1}{2}; \quad a_1 = \frac{\bar{\mu}}{\mu}, \quad (5)$$

где $\bar{\mu} = \int_{-1}^1 g_e(E, \mu' \rightarrow \mu) \mu' d\mu'$, а коэффициенты $a_1(E), a_2(E)$ оказываются не зависящими от μ .

Подставляя индикатрису $g_{me}(E, \mu' \rightarrow \mu)$ в уравнение (3) и используя первое из равенств (5), получим

$$\mu \frac{\partial f}{\partial z'} + f = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 f(z', \mu') d\mu' \quad \text{при} \quad z' = 2a_2 \tilde{z}. \quad (6)$$

Таким образом, мы свели задачу к кинетическому уравнению Больцмана со сферически симметричной индикатрисой рассеяния. Уравнение (6) следует дополнить граничным условием

$$f(z', \mu)_{z=0} = \delta(\mu-1). \quad (6a)$$

Для решения задачи (6), (6a) можно воспользоваться результатами, приведенными в работах [3, 4]. Согласно этим результатам, решение уравнения (3), ограниченное на бесконечности, можно представить в следующем виде:

$$f(z', \mu) = A_0 + \int_0^1 A(u) \exp\left(-\frac{z'}{u}\right) G_u(\mu) du. \quad (7)$$

Используя граничное условие (6a), можно получить

$$A_0 = 5,036; A(u) = 1,679 \frac{\left\{ P_k \left[\frac{u}{u-\mu} \right] + p(u) \delta(u-1) \right\}}{C(u)P(u)}, \quad (8)$$

где функции, входящие в (7), определяются формулами [4,5]:

$$A_0 = 3 \int_0^1 \mu P(\mu) f(0, \mu) d\mu; \quad (9)$$

$$A(u) = [C(u)P(u)]^{-1} \int_0^1 \mu P(\mu) f(0, \mu) G_u(\mu) d\mu;$$

$$C(u) = \frac{u}{2} \{ p^2(u) + \pi^2 u^2 \} \text{ при } p(u) = 2 + \ln \left(\frac{1-u}{1+u} \right);$$

$$P(\mu) = \mu \exp \left(-\frac{1}{\pi} \int_0^1 \arctg \left(\frac{\pi t}{p(t)} \right) \frac{dt}{t+\mu} \right),$$

а $\arctg(\pi t)$ изменяется от $-\pi$ до 0, когда t изменяется от 0 до 1.

Функция $G_u(\mu)$ задается формулой

$$G_u(\mu) = P_k \left[\frac{u}{u-\mu} \right] + p(u) \delta(u-\mu).$$

Выражение $P_k \left[\frac{u}{u-\mu} \right]$ понимается как обобщенная функция, определяемая с помощью интегрального функционала:

$$\int_{-1}^1 P_k \left[\frac{u}{u-\mu} \right] F(u) du = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\int_{-1}^{\mu-\varepsilon} \frac{uF(u)}{u-\mu} du + \int_{\mu+\varepsilon}^1 \frac{uF(u)}{u-\mu} du \right)$$

при произвольной функции $F(u)$.

Опуская громоздкие вычисления, приведем конечные формулы для величин $N(z'), \bar{\mu}_+(z'), \bar{\mu}_-(z'), \bar{\mu}_+^2(z')$:

$$N(z') = 2A_0 + B_1(z') + C_1(z'); \quad \bar{\mu}_+(z') = \frac{0,5A_0 + A_1(z')}{A_0 + B_1(z')};$$

$$\bar{\mu}_-(z') = \frac{-0,5A_0 + D_1(z')}{A_0 + C_1(z')}; \quad \bar{\mu}^2(z') = \frac{2A_0}{3[2A_0 + B_1(z') + C_1(z')]}; \quad (10)$$

$$\bar{\mu}_+^2(z') = \frac{\frac{A_0}{3} + G_1(z')}{A_0 + B_1(z')}.$$

При этом

$$A_1(z') = \int_0^\infty F_0(y) u(y) \exp \left(-\frac{z'}{u(y)} \right) dy; \quad B_1(z') = \int_0^\infty F_1(y) \exp \left(-\frac{z'}{u(y)} \right) dy;$$

$$C_1(z') = \int_0^\infty F_2(y) \exp \left(-\frac{z'}{u(y)} \right) dy; \quad D_1(z') = \int_0^\infty F_3(y) \exp \left(-\frac{z'}{u(y)} \right) dy; \quad (11)$$

$$G_1(z') = \int_0^\infty F_4(y) \exp \left(-\frac{z'}{u(y)} \right) dy; \quad u(y) = 1 - \exp(-y),$$

а функции $F_0(z')$, $F_1(z')$, $F_2(z')$, $F_3(z')$ рассчитываются по формулам:

$$\begin{aligned} F_0(z') &= -1,679 \frac{[p_1(z') - 1 + u(z') \ln(u(z') \exp(z'))] u(z')}{P(u(z')) C(u(z'))}; \\ F_1(z') &= -1,679 \frac{[p_1(z') + u(z') \ln(u(z') \exp(z'))] u(z')}{P(u(z')) C(u(z'))}; \\ F_2(z') &= 1,679 \frac{u^2(z') \ln(u(z') \exp(z'))}{P(u(z')) C(u(z'))}; \\ F_3(z') &= 1,679 \frac{[1 + u(z') \ln(u(z') \exp(z'))] u^2(z')}{P(u(z')) C(u(z'))}; \\ F_4(z') &= -1,679 \frac{[u^2(z') \ln(u(z') \exp(z')) - u(z') - 0,5 + u(z') p_1(z')] u^2(z')}{P(u(z')) C(u(z'))}; \\ p_1(z') &= 2 - u(z') [z' + \ln(1 + u(z'))] \end{aligned} \quad (12)$$

Кроме того, выполняется соотношение

$$D_1(z') - A_1(z') \equiv A_0. \quad (13)$$

Формулы (7), (8), (9)-(13) и дают решение поставленной задачи. Для конкретных вычислений моментов функции $f(z', \mu)$ оказывается полезной следующая приближенная формула, имеющая погрешность несколько процентов:

$$P(u) \approx P_1(u) = 1,676 - 1,095(1 - u)^{1,1}. \quad (14)$$

Очевидно, что переход от переменной z' (расстояние, выраженное в длинах пробега, рассчитанных по изотропной части сечения упругого рассеяния), к переменной $\tilde{z}$ (расстояние, выраженное в длинах пробега, рассчитанных по полному сечению упругого рассеяния) осуществляется по формуле

$$z' = \tilde{z} \cdot 2a_2(E) = \tilde{z} \left(1 - \frac{\bar{\mu}(E)}{\mu} \right). \quad (15)$$

Кроме того, для численных расчетов оказывается полезной аппроксимация, точность которой составляет несколько процентов:

$$a_2(E) \approx \bar{a}_2(E) = \left[1 + 0,057 \frac{E^2}{1 + 0,057E} \right]^{-1}. \quad (16)$$

2. Полное решение задачи о распространении высокоэнергетического пучка электронов в воздухе. Как показывают расчеты [2], в интересующем нас диапазоне энергий электронов сечение неупругого рассеяния значительно превосходит сечение упругого рассеяния. Так, при энергии 2 кэВ, их отношение равно приблизительно 20 и растет с увеличением энергии, поскольку, как отмечалось ранее, сечение неупругого рассеяния, в отличие от упругого, слабо зависит от энергии. Таким образом, между сравнительно редкими упругими столкновениями, в результате которых происходит изменение направления движения электронов, электроны движутся по прямой, испытывая неупругие столкновения, при которых происходит потеря энергии.

Рассмотрим сначала, как влияет на полученные результаты энергетическая релаксация между последовательными упругими столкновениями. Для оценки этого эффекта будем считать, что электроны испытывают только упругие столкновения, но перед каждым следующим столкновением их энергия уменьшается и равняется средней энергии потока $E(\bar{z})$, рассчитанной с учетом только неупругих столкновений в работе [2]. При этом все расстояния будем выражать в длинах пробега относительно неупругих столкновений, т.е. перейдем к переменной $z_0(E_0) > \bar{z}$. Очевидно, что теперь во всех формулах следует в качестве пространственной переменной писать величину $X(\bar{z})$:

$$X(\bar{z}, E_0) = \frac{2\sigma_e(E_0)}{\sigma_n(E_0)} \int_0^{\bar{z}} a_2[E(z_1)] dz_1. \quad (17)$$

Вычисляя интеграл в этой формуле, получим

$$\begin{aligned} X(\bar{z}, E_0) &= -\frac{1}{K(E_0)} \left[\frac{T_1(\bar{z}, E_0)}{2} + 4,098 T(\bar{z}, E_0) \right]; \\ T_1(\bar{z}, E_0) &= \arctg[0,12(2E_0 + 1)] - \arctg[0,12(2E_0 t(\bar{z}, E_0))]; \\ T(\bar{z}, E_0) &= \ln \left[\frac{1 + 0,057 E_0 (1 + E_0)}{1 + 0,057 E_0 t(\bar{z}, E_0) (1 + E_0 t(\bar{z}, E_0))} \right]; \\ t(\bar{z}, E_0) &= 1 + \bar{z} \frac{K_0(E_0)}{E_0}. \end{aligned} \quad (17a)$$

Рассчитаем, при каких значениях $\bar{z}$ происходит полная изотропизация углового распределения потока электронов, т.е. выполняется соотношение

$$\bar{\mu}_+ [X(\bar{z})] \approx \bar{\mu}_- [X(\bar{z})] \approx \frac{1}{2}.$$

С учетом полученных выше результатов имеем, что соответствующая величина $\bar{E}_1(\bar{z}, E_0)$ находится как решение трансцендентного уравнения

$$X[z_0(E_0)] = 4. \quad (18)$$

Величина $z_0(E_0)$ оказывается много больше единицы и, например, для $E_0 = 2$ кэВ выполняется $z_0 \cong 90$, а для $E_0 = 100$ кэВ параметр $z_0 \cong 3,8 \cdot 10^4$.

В работе [2] было показано, что зависимость $E(\bar{z})$ хорошо описывается линейной функцией. При этом практически полной релаксации по энергиям соответствует расстояние от плоскости вылета:

$$z_e(E_0) = \frac{-E_0}{K(E_0)}, \quad (19)$$

где функция $K(E_0)$ определена в [2].

Расчеты величины $r(E_0) = z_0(E_0) / \bar{z}_e(E_0)$ показывают, что при начальных энергиях электронов $2 \text{ кэВ} < E_0 < 100 \text{ кэВ}$ ее значение находится в диапазоне от 18 до 35 %. При этом оценки средней энергии электронов в области $\bar{z} < z_0(E_0)$ с учетом неупругих столкновений показывают, что ее отличие от начальной энергии не превосходит 0,2 %. Это свидетельствует о том, что изотропизация углового распределения пучка электронов происходит в указанном диапазоне энергий практически без релаксации энергии электронов и на расстояниях от плоскости вылета, заметно меньших размеров области существенного энерговыделения. Но тогда можно предложить следующее решение задачи с учетом неупругих и упругих столкновений электронов с молекулами газа.

Рассмотрим сначала область $\bar{z} > z_0(E_0)$. Как мы видели, при $\bar{z} = z_0(E_0)$ распределение электронов – практически изотропное. Далее электроны испытывают неупругие столкновения с потерей энергии и упругие с изменением направления. Но тогда легко доказать, что при любом $\bar{z} > z_0(E_0)$ функция распределения электронов изотропна. В этом случае, очевидно, упругие столкновения с изменением только направления не приводят к изменению функции распределения и их можно не учитывать. Кроме того, в рамках модели, предложенной в [2], будем считать, что полное сечение неупругих столкновений слабо зависит от энергии электрона. Кинетическое уравнение для функции распределения электронов в этом случае записывается в виде

$$\mu \frac{\partial f(\bar{z}, t, \mu)}{\partial \bar{z}} + f(\bar{z}, t, \mu) = a \int_0^t f(\bar{z}, t', \mu) \sigma_{nd}(t - t') dt', \quad (20)$$

где μ – косинус угла между внутренней нормалью к плоскости и направлением движения электрона;

$$t = 1 - x; \quad x = E / E_0; \quad a = 1 / \sum_n (1, E_0); \quad \sum_n (x, E_0) = E_0 \int_0^x \sigma_{nd}(x, x - x') dx'.$$

Как было показано в работе [1], в данной ситуации для решения кинетического уравнения можно применить так называемое P_1 -приближение. Полагая, как и в работе [2], что сечение $\sigma_{nd}(t - t')$ имеет экспоненциальную форму:

$$\sigma_{nd}(t-t') = \Sigma_n(1, E_0) b(E_0) \exp[-b(E_0)(t-t')], \quad (20a)$$

(формулы для величин, входящих в (20a), приведены в [2]), представим $f(\bar{z}, t, \mu)$ в виде

$$f(\bar{z}, t, \mu) = \frac{1}{2} [f^{(0)}(\bar{z}, t) + 3\mu f^{(1)}(\bar{z}, t)]. \quad (21)$$

Подставим (21) в (20) и проинтегрируем по всем направлениям движения электронов, затем подставим (21) в (20), умножим на μ и также проинтегрируем. В результате получим следующую систему линейных интегродифференциальных уравнений для функций $f^{(0)}(\bar{z}, t), f^{(1)}(\bar{z}, t)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(1)}(\bar{z}, t)}{\partial \bar{z}} + f^{(0)}(\bar{z}, t) &= a \int_0^t f^{(0)}(\bar{z}, t') \sigma_{nd}(t-t') dt'; \\ \frac{1}{3} \frac{\partial f^{(0)}(\bar{z}, t)}{\partial \bar{z}} + f^{(1)}(\bar{z}, t) &= a \int_0^t f^{(1)}(\bar{z}, t') \sigma_{nd}(t-t') dt'. \end{aligned} \quad (22)$$

Граничное условие для системы (22) записывается в виде

$$f^{(0)}(z_0, t) = \Phi_0(t); f^{(1)}(z_0, t) = \Phi_1(t), \quad (23)$$

где $\Phi_0(t), \Phi_1(t)$ – некоторые, пока неизвестные функции.

Исключая функцию $f^{(0)}(z, t)$ из системы (22) и применяя к полученному уравнению преобразование Лапласа по переменной t , получим уравнение для образа Лапласа $g_1(z, p)$ функции $f^{(1)}(z, t)$:

$$\frac{\partial^2 g_1}{\partial z^2} - 3[1 - al(p)]^2 g_1 = 0; g_1(z_0, p) = G_1(p), \quad (24)$$

где $G_1(p)$ и $l(p)$ – преобразование Лапласа соответственно от функции $\Phi_1(t)$ и $\sigma_{nd}(t)$.

Полагая, что сечение $\sigma_{nd}(t)$ определяется формулой (20a) и применяя обратное преобразование Лапласа к решению уравнения (24), с учетом (23) имеем

$$\begin{aligned} f^{(1)}(\bar{z}, t)_{z > z_0} &= \Phi_1(t) \exp\{-\sqrt{3}(\bar{z} - z_0)\} + \exp\{-\sqrt{3}(\bar{z} - z_0)\} \sqrt{a(\bar{z} - z_0)} \times \\ &\times \int_0^t \Phi_1(t-y) I_1\left(2\sqrt{a(\bar{z} - z_0)y}\right) \frac{\exp(-ay)}{\sqrt{y}} dy. \end{aligned} \quad (25)$$

Рассмотрим теперь область $z_0(E_0) > \bar{z}$. Выполняя интегрирование уравнения Больцмана для функции распределения электронов с учетом неупругого и упругого торможений [2], для области $z_0(E_0) > \bar{z}$ получим систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(1)}(\bar{z}, t)}{\partial \bar{z}} + f^{(0)}(\bar{z}, t) &= b(E_0) \int_0^t f^{(0)}(\bar{z}, t') \sigma_{nd}(t-t') dt'; \\ \frac{\partial [\bar{\mu}^2(\bar{z}) f^{(0)}(\bar{z}, t)]}{\partial \bar{z}} + f^{(1)}(\bar{z}, t) &= b(E_0) \int_0^t f^{(1)}(\bar{z}, t') \sigma_{nd}(t-t') dt', \end{aligned} \quad (26)$$

$$\text{где } \bar{\mu}^2(z) = \int_{-1}^1 \mu^2 f(z, 0, \mu) d\mu \left/ \left(\int_{-1}^1 f(z, 0, \mu) d\mu \right) \right.$$

Действуя аналогично предыдущему, получим

$$\frac{\partial^2 [\bar{\mu}^2(\bar{z}) g_0]}{\partial \bar{z}^2} - [1 - b(E_0)l(p)]^2 g_0 = 0; g_0(z_0, p) = G_0(p), \quad (27)$$

где $G_0(p)$ – преобразование Лапласа от функции $\Phi_0(t)$.

Как показывают оценки, уравнение (27) удовлетворяет условиям применимости ВКБ-приближения [6]. В этом приближении решение уравнения (27) имеет вид

$$g_0(\bar{z}, p) = G_0(p) \frac{\sqrt{\mu^2(0)}}{\sqrt{\mu^2(\bar{z})}} \exp\{-\bar{z}\} \exp\left\{b(E_0)l(p) \int_0^{\bar{z}} \frac{dy}{\sqrt{\mu^2(y)}}\right\}. \quad (28)$$

Из (26) аналогично случаю $z_0(E_0) < \bar{z}$ получим

$$g_1(\bar{z}, p) = G_1(p) \exp\{-(\bar{z} - z_0)\} \exp\left\{b(E_0)l(p) \int_{z_0}^{\bar{z}} \frac{dy}{\sqrt{\mu^2(y)}}\right\}.$$

Применяя обратное преобразование Лапласа, для области $z_0(E_0) > \bar{z}$ окончательно имеем

$$f^{(1)}(\bar{z}, t)_{\bar{z} < z_0} = \Phi_1(t) \exp\left\{-\int_{z_0}^{\bar{z}} \frac{dz}{\sqrt{\mu^2(z)}}\right\} + \exp\left\{-\int_{z_0}^{\bar{z}} \frac{dz}{\sqrt{\mu^2(z)}}\right\} \times \\ \times \sqrt{b(E_0)(\bar{z} - z_0)} \int_0^t \Phi_1(t-y) I_1\left(2\sqrt{b(E_0)(\bar{z} - z_0)y}\right) \frac{\exp(-b(E_0)y)}{\sqrt{y}} dy. \quad (29)$$

Напомним, что цель настоящей работы – вычисление величин $\bar{E}(\bar{z}, E_0)$; $\frac{d\bar{E}(\bar{z}, E_0)}{d\bar{z}}$. При этом кроме интегрирования функции распределения по переменной E (с весом E) следует провести интегрирование по всем направлениям движения с весом, равным μ . Очевидно, что когда функция распределения определяется выражением (21), слагаемое, в которое входит $f^{(0)}$, обратится в ноль, поэтому нет необходимости в вычислении симметричной части функции распределения электронов.

Теперь следует найти функцию, которая в соответствии с определением имеет вид

$$\Phi_1(t) = \int_{-1}^0 \mu \cdot f(0, t, \mu) d\mu + \delta(t) \exp\left\{-\int_0^{z_0} \frac{dz}{\sqrt{\mu^2(z)}}\right\}. \quad (29a)$$

Покажем, что в диапазоне начальных энергий электронов $E_0 > 2$ кэВ первым слагаемым в выражении для $\Phi_1(t)$ (29a) можно пренебречь. Из изложенного выше ясно, что поток электронов, движущихся из полупространства к плоскости вылета, слабо анизотропен. Тогда в кинетическом уравнении при $\mu < 0$ можно пренебречь упругими столкновениями. Электроны, движущиеся к плоскости вылета, появляются из-за изменения направления движения электронов в результате упругих столкновений. Ясно, что чем меньше величина $\mu > 0$ перед упругим столкновением, тем больше у этого электрона вероятность иметь после столкновения направление движения к плоскости вылета, т.е. иметь после столкновения $\mu < 0$. Поскольку мы хотим провести оценку сверху, будем считать, что все электроны с $\mu > 0$ движутся с минимально возможным средним косинусом между нормалью к плоскости вылета и направлением скорости, т.е. с $\mu = 0,5$, соответствующим изотропному распределению. Интегрируя кинетическое уравнение по μ в пределах от 0 до -1 с весом 1 и μ , получим систему уравнений:

$$\frac{\partial f_-^{(1)}(\bar{z}, t)}{\partial \bar{z}} + f_-^{(0)}(\bar{z}, t) = b(E_0) \int_0^t f_-^{(0)}(\bar{z}, t') \sigma_{nd}(t-t') dt' + \alpha_1 \frac{\sigma_e(E_0)}{\sigma_n(E_0)} f_+(\bar{z}, t); \\ \frac{1}{3} \frac{\partial f_-^{(0)}(\bar{z}, t)}{\partial \bar{z}} + f_-^{(1)}(\bar{z}, t) = b(E_0) \int_0^t f_-^{(1)}(\bar{z}, t') \sigma_{nd}(t-t') dt' + \alpha_0 \frac{\sigma_e(E_0)}{\sigma_n(E_0)} f_+(\bar{z}, t), \quad (30)$$

где $\alpha_1 = \int_{-1}^0 g_e\left(E_0, \frac{1}{2} \rightarrow \mu, 1\right) \mu d\mu$; $f_+(\bar{z}, t)$ рассчитывается по формуле (23a) работы [2];

$$\alpha_0 = \int_{-1}^0 g_e\left(E_0, \frac{1}{2} \rightarrow \mu\right) d\mu.$$

Применяя к системе (30) преобразование Лапласа и исключая функцию $g_-^{(0)}$, получим дифференциальное уравнение второго порядка для функции $g_-^{(1)}$. Решение этого уравнения имеет вид

$$g_-^{(1)} = \frac{1}{4\beta(p)} \frac{\sigma_e(E_0)}{\sigma_n(E_0)} (\alpha_0 - 3\alpha_1) \exp[\beta(p)\bar{z}], \quad (31)$$

где $g_-^{(1)}$ – преобразование Лапласа функции $f_-^{(1)}(\bar{z}, t)$; $\beta(p) = 1 - b(E_0)l(p)$.

Когда $l(p)$ определена формулой $l(p) = b(E_0)/[p + b(E_0)]$, применение обратного преобразования Лапласа дает

$$f_-^{(1)}(0, t) = \frac{1}{4} \frac{\sigma_e(E_0)}{\sigma_n(E_0)} (\alpha_0 - 3\alpha_1) [\delta(t) + b(E_0)]. \quad (32)$$

Соответственно, для потока энергии из полупространства $\bar{z} > 0$ через плоскость вылета имеем

$$E_-(0) = \frac{E_0}{4} \frac{\sigma_e(E_0)}{\sigma_n(E_0)} (\alpha_0 - 3\alpha_1) \left[1 + \frac{b(E_0)}{2} \right]. \quad (33)$$

Расчеты показывают, что величина $E_-(0)/E_0$ при $E_0 = 2$ кэВ составляет единицы процентов от E_0 и быстро падает с увеличением начальной энергии электронов. Физически это объясняется тем, что, во-первых, угол рассеяния при упругих столкновениях сравнительно мал, во-вторых, сечение упругого рассеяния мало по сравнению с сечением неупругого рассеяния. Таким образом, при расчете энерговыделения в газе при $\bar{z} = 0$ можно не учитывать функцию распределения электронов, движущихся к плоскости вылета. Тогда с указанной точностью выполняется соотношение

$$\Phi_1(t) = \delta(t) \exp \left\{ - \int_0^{z_0} \frac{dz}{\sqrt{\bar{\mu}^2(z)}} \right\}. \quad (34)$$

Используя формулы (29) и (34), для средней энергии и энерговыделения в области значений $z_0(E_0) > \bar{z}$ можно получить следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \bar{E}_{ne}(\bar{z}) &= \bar{E}_n(Y(\bar{z}, E_0)); \\ \frac{d\bar{E}_{ne}(\bar{z})}{d\bar{z}} &= \frac{1}{\sqrt{\bar{\mu}^2(X(\bar{z}, E_0))}} \frac{d\bar{E}_n(Y(\bar{z}, E_0))}{dY}, \\ Y(\bar{z}, E_0) &= \int_0^{\bar{z}} \frac{dz}{\sqrt{\bar{\mu}^2[X(z, E_0)]}}, \end{aligned} \quad (35)$$

где величина $X(\bar{z}, E_0)$ рассчитывается по формулам (17а), (18) настоящей работы, а величины $\bar{E}_n(\bar{z})$ и $\frac{d\bar{E}_n(\bar{z})}{d\bar{z}}$ – по формулам соответственно (24) и (25) работы [2].

При численных расчетах для сокращения времени счета удобно пользоваться следующей аппроксимацией для функции $\bar{\mu}^2(z)$:

$$\bar{\mu}^2(z) = \left\{ 0,578 \left[1 + \frac{0,313}{(1 + 0,55z)^{4,2}} \right] \right\}^2.$$

Отметим, что поскольку при $z_0(E_0) < \bar{z}$ с точностью до десятых долей процента выполняется соотношение

$$\sqrt{\bar{\mu}^2(X(\bar{z}, E_0))} = \frac{1}{\sqrt{3}},$$

то формулы (35) справедливы во всем полупространстве. Следует иметь в виду, что формулы (35) настоящей работы дают возможность учитывать упругие столкновения вне зависимости от метода,

которым рассчитывается релаксация энергии электронов за счет неупругих столкновений (в том числе, и численно).

Основываясь на вышеизложенных результатах, для величины зоны энерговыделения можно получить формулу

$$h_{ne}(E_0) = z_0 + \frac{\sqrt{3}}{K\left(E_0\left[1 - \frac{z_0(E_0)K(E_0)}{E_0}\right]\right)}. \quad (36)$$

3. Обсуждение полученных результатов. На рис.1 приведены расчеты средней энергии пучка электронов с учетом обоих видов торможения $\bar{E}_{ne}(\bar{z}, E_0)$ и с учетом только неупругих столкновений $\bar{E}_n(\bar{z}, E_0)$ для начальных энергий вылета электронов соответственно 10 и 5 кэВ. Видно, что учет упругих столкновений приводит к более быстрой энергетической релаксации, что, естественно, должно приводить к более высоким пиковым значениям энерговыделения в газе. На рис.2 для начальной энергии 2 кэВ приведены величины $d\bar{E}_n(\bar{z}, E_0)/d\bar{z}$; $d\bar{E}_{ne}(\bar{z}, E_0)/d\bar{z}$, рассчитанные нами и определенные численно методом Монте-Карло ($d\bar{E}_{ne}(\bar{z}, E_0)/d\bar{z}$) [9], а также методом разложения функции по числам столкновений ($d\bar{E}_n(\bar{z}, E_0)/d\bar{z}$) [9]. Из этих данных видно, что аналитические расчеты удовлетворительно совпадают с результатами численных расчетов [9]. Кроме того, зависимости, приведенные на рис.2, свидетельствуют о том, что, во-первых, действительно, величина $d\bar{E}_{ne}(\bar{z}, E_0)/d\bar{z}$ превосходит $d\bar{E}_n(\bar{z}, E_0)/d\bar{z}$. Во-вторых, эта величина сначала заметно растет, а затем, пройдя максимум, падает до нуля.

Рассмотрим физические причины указанных закономерностей. При учете только неупругих столкновений энергетическая релаксация пучка электронов происходит при движении по нормали к плоскости вылета $z = 0$, т.е. в элементе объема $dV = dx dy dz$, находящемся в точке $A_1(x_1, y_1, z_1)$, выделяется только часть энергии электронов, которые вылетели с элемента плоскости $dS = dy dx$ из точки $A_2(x_1, y_1, 0)$. Учет упругих столкновений, вызывающих изменение направления движения электронов, приводит к тому, что в элемент объема dV попадают электроны, которые вылетают из других точек плоскости $z = 0$ с координатами $x \neq x_1; y \neq y_1$ (рис.3). Это, естественно, приводит к увеличению энерговыделения в элементе объема dV . При этом ясно, что чем меньше средний косинус угла между нормалью к плоскости вылета и направлением движения электронов $\bar{\mu}_+(z_1)$, тем (при фиксированной координате z_1) больше часть плоскости вылета, «видимая» из точки A_1 . Таким образом, уменьшение $\bar{\mu}_+(z_1)$ приводит к более быстрой энергетической релаксации электронов. Это и является причиной того, что сначала $d\bar{E}_{ne}(\bar{z}, E_0)/d\bar{z}$ растет. После того, как величина $\bar{\mu}_+(z_1)$ достигает своего предельного значения, равного 0,5, рост удельного энерговыделения прекращается.

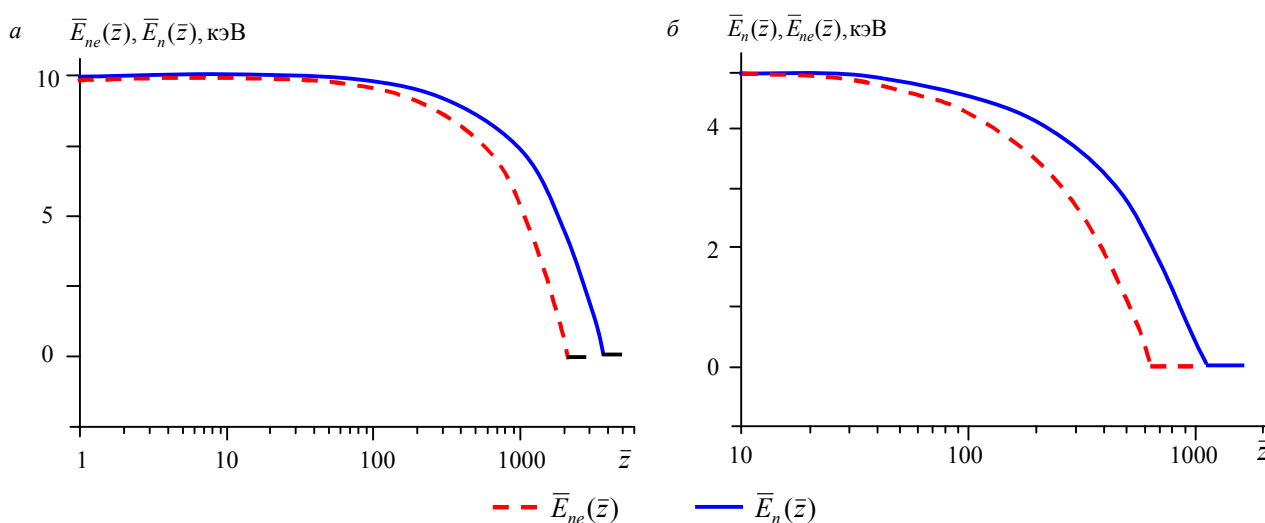


Рис.1. Зависимость средней энергии электронов от числа столкновений, рассчитанной с учетом упругих и неупругих столкновений $\bar{E}_{ne}(\bar{z})$ и только неупругих столкновений $\bar{E}_n(\bar{z})$ при начальной энергии электронов 10 кэВ (а) и 5 кэВ (б)

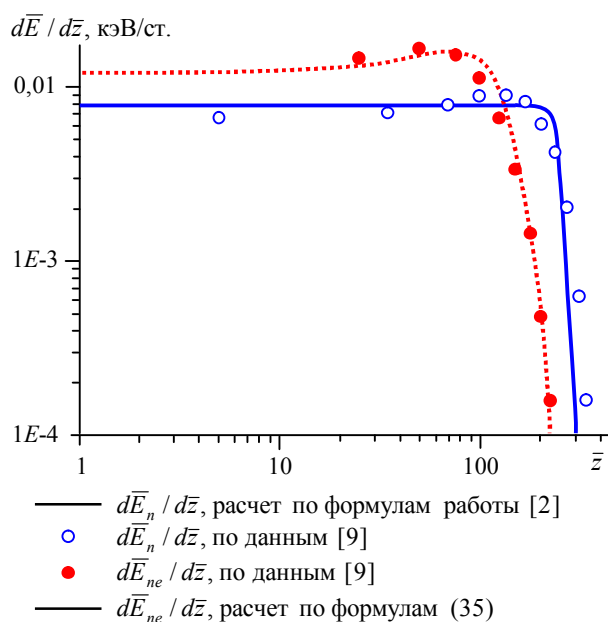


Рис.2. Зависимость удельного энерговыделения от числа столкновений (ст.), рассчитанная с учетом упругих и неупругих столкновений $d\bar{E}_{ne} / d\bar{z}$ и только неупругих столкновений $d\bar{E}_n / d\bar{z}$ при начальной энергии электронов 2 кэВ

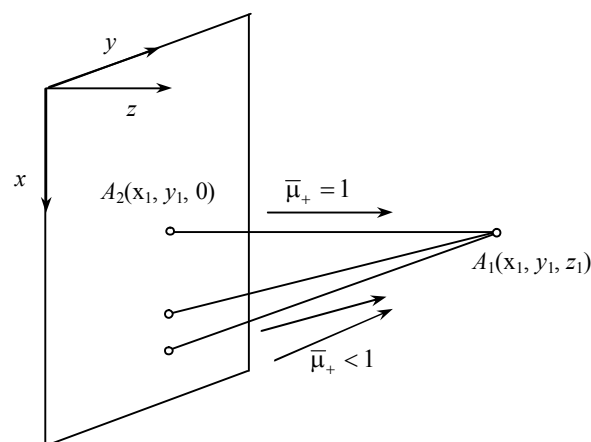


Рис.3. Пояснение к соотношению величин $d\bar{E}_{ne}(\bar{z}) / d\bar{z}$ и $d\bar{E}_n(\bar{z}) / d\bar{z}$

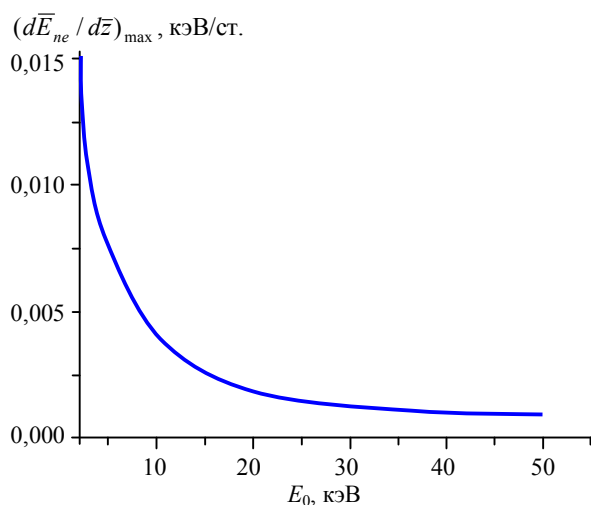


Рис.4. Зависимость максимального удельного энерговыделения от начальной энергии электронов

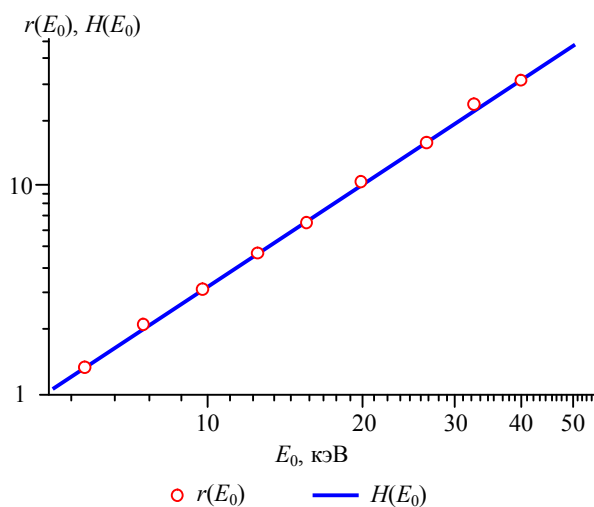


Рис.5. Сравнение относительной ширины зоны энерговыделения $r(E_0)$ и $H(E_0)$, соответственно измеренной автором работы [7] и рассчитанной нами

В работе [7] было экспериментально показано, что зависимость размеров зоны энерговыделения $R(E_0)$ и начальный участок зависимости $\bar{E}_1(\bar{z}, E_0)$ в области начальных энергий $5 \text{ кэВ} < E_0 < 54 \text{ кэВ}$ хорошо описываются следующими соотношениями:

$$R(E_0) = \alpha_1 E_0^{1,66}; \quad \bar{E}_1(\bar{z}, E_0) = E_0 \left(1 - \frac{\bar{z}}{R(E_0)} \right)^{0,6}. \quad (37)$$

Из второго соотношения (37) легко получить

$$\frac{d\bar{E}_1(0, E_0)}{d\bar{z}} = \bar{E}_1'(\bar{z}, E_0)_{\bar{z}=0} = \alpha_2 E_0^{-0,66}, \quad (38)$$

где α_1, α_2 – некоторые численные коэффициенты.

На рис.4 приведены сравнительные данные о максимальном удельном энерговыделении в газе при различных начальных энергиях электронов, а на рис.5, 6 – сравнительные данные расчета величин, не зависящих от констант α_1, α_2 , соответственно:

$$r(E_0) = R(E_0) / R(5keV); \quad H(E_0) = h_{ne}(E_0) / h_{ne}(5keV);$$

$$e(E_0) = \bar{E}_{ne}'(\bar{z}, E_0)_{\bar{z}=0} / \bar{E}_{ne}'(\bar{z}, 5keV)_{\bar{z}=0};$$

$$D(E_0) = \bar{E}_1'(\bar{z}, E_0)_{\bar{z}=0} / \bar{E}_1'(\bar{z}, 5keV)_{\bar{z}=0}.$$

Видно, что аналитические расчеты данной работы хорошо описывают экспериментальные результаты [7]. Кроме того, с ростом E_0 величина $d\bar{E}_{ne}(\bar{z}, E_0) / d\bar{z}$ уменьшается, а размер зоны (рассчитанный для энергии электронов E_0 и выраженный в числе неупругих столкновений), где в основном выделяется энергия, – растет. Это связано с тем, что при увеличении энергии вылета падает средняя энергия, переданная при одном столкновении электрона с атомом газа. При этом данное уменьшение происходит по нелинейному закону. Кроме того, при увеличении энергии вылета электронов растет размер области, в которой происходит изотропизация функции распределения электронов. Указанные закономерности и приводят к наблюдаемой зависимости величины $d\bar{E}_{ne}(\bar{z}, E_0) / d\bar{z}$ от E_0 .

Заключение. Перечислим основные результаты, полученные в работе.

- Предложена физическая модель энергетической релаксации быстрых электронов в газе с учетом упругих и неупругих столкновений. Рассчитанная массовая тормозная способность воздуха хорошо описывает известные экспериментальные данные.
- Обнаружено, что учет упругих столкновений важен при энергетической релаксации пучка электронов. В частности, это приводит к значительному увеличению энерговыделения в газе и уменьшению области, в которой, в основном, происходит выделение энергии.
- Получены аналитические выражения для средней энергии по потоку и значения энерговыделения в газе, что существенно (в десятки раз) сокращает время расчета параметров зоны энерговыделения по сравнению с расчетами методом Монте-Карло.
- Проведены расчеты энерговыделения при различных начальных энергиях вылета электронов. Результаты находятся в удовлетворительном согласии с известными данными экспериментов и численных расчетов по методу разложения функции распределения по числам столкновений.

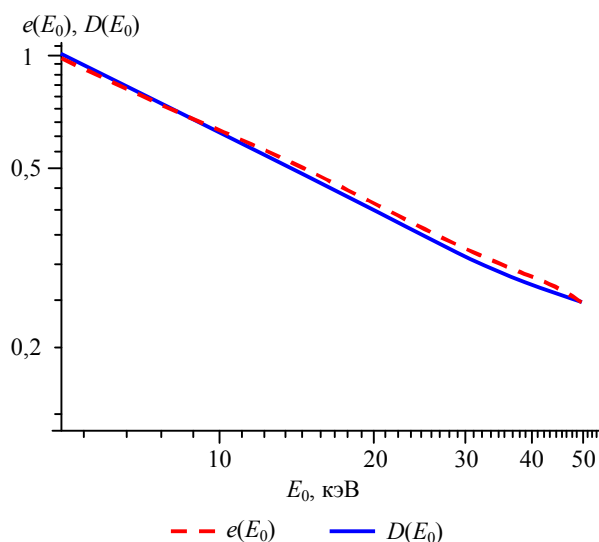


Рис.6. Сравнение удельного энерговыделения электронов $e(E_0)$ и $D(E_0)$, соответственно измеренного автором работы [7] и рассчитанного нами

ЛИТЕРАТУРА

1. Марчук Г.И. Методы расчета ядерных реакторов. М.: Госатомиздат, 1961. 667 с.
2. Сухомлинов В.С. Аналитическая теория релаксации энергии при распространении пучка быстрых электронов в газе / В.С.Сухомлинов, А.С.Мустафаев // Теплофизика высоких температур. 2016, в печати.
3. Сухомлинов В.С. Влияние неупругих столкновений на релаксацию энергии пучка быстрых электронов в воздухе / В.С.Сухомлинов, А.С.Мустафаев // Записки Горного института. 2016. Т.219. С.392-402. DOI 10.18454/PMI.2016.3.392
4. Черчиньяни К. Математические методы в кинетической теории газов. М.: Мир, 1973. 245 с.
5. Черчиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана. М.: Мир, 1978. 495 с.
6. Froman N. JWKB Approximation / N.Froman, P.O.Froman; Inst. of the Theoretical Phys., University of Uppsala. Sweden. 1965. 168 p.
7. Grun A.E. Lumineszenz-photometrische Messungen der Energieabsorption im Strahlungsfeld von Elektronenquellen Eindimensionaler Fall in Luft // Z. Naturforsch A. 1957. Vol.12a. P.89-95.
8. Mayol R.R. Total and transport cross section for elastic scattering of electrons by atoms / R.R.Mayol, F.Salvat // Atomuc Data and Nuclear Data Tables. 1997. Vol.65. N 21. P.55-154.
9. Sheikin E.G. Calculation of Space Distribution of Energy Deposited by E-Beam for Flow Control Applications / E.G.Sheikin, V.S.Sukhomlinov // AIAA Paper. 2006. P.1369-1374.

Авторы: В.С.Сухомлинов, д-р физ.-мат. наук, доцент, prima-ivs@mail.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Россия), А.С.Мустафаев, д-р физ.-мат. наук, профессор, alexmustafaev@yandex.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).

Статья принята к публикации 18.01.2016.



УДК 692.433

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ ПОВЕРХНОСТИ И ИНСОЛЯЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ ЗЕЛЕННОЙ КРОВЛИ В УСЛОВИЯХ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

С.А.ИГНАТЬЕВ¹, Д.С.КЕССЕЛЬ²

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Россия

² Ботанический институт им. В.Л.Комарова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

В статье рассмотрена проблема создания благоприятной среды для жизни людей в мегаполисах путем озеленения крыш. Приведены данные по озеленению крыш зданий за рубежом. Рассмотрены вопросы формирования «зеленых крыш» в климатических условиях Санкт-Петербурга, влияние озеленения крыш на экосистему мегаполиса. Приведен численный и качественный состав озеленения исследуемого объекта и 3D модель исследуемого объекта с геометрическими характеристиками. Представлена структура кровельного покрытия и качественный состав субстрата.

Рассмотрено влияние геометрии кровли на температурный режим субстрата. Приведен анализ годовых данных температуры и влажности субстрата на разных участках кровли. Представлены результаты тепловизионного мониторинга и моделирования инсоляции различных участков поверхности сформированной зеленой крыши.

Ключевые слова: зеленые крыши, геометрия кровли, температурный режим, инсоляция.

Как цитировать эту статью: Игнатьев С.А. Влияние геометрии поверхности и инсоляции на температурный режим зеленой кровли в условиях Санкт-Петербурга / С.А.Игнатьев, Д.С.Кессель // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.622-626. DOI 10.18454/PMI.2016.4.622

Рост городов, недостаток зеленых зон в центре мегаполисов, усугубляемый уплотнительной застройкой, загрязнение воздушной среды, почв и другие проблемы городов в сочетании с задачами создания благоприятной среды для жизни горожан заставляют искать новые формы современного городского озеленения. Одним из таких решений являются «зеленые крыши» – тип озеленения, широко представленный в странах Европы и активно развивающийся в США. В Торонто, Копенгагене и Токио крыши многоэтажных домов уже сейчас на 30-60 % покрыты растительностью. В Канаде и Швейцарии озеленение крыш является обязательным и регламентируется законами общегосударственного уровня. В Германии зеленых крыш строят примерно 10 млн м² в год, а всего в Европе – 40 млн м². Законодательные акты отдельных территорий США предоставляют застройщику на 25 % больше территории под строительство в случае устройства им зеленых крыш [10].

Кроме того, создание зеленых крыш позволяет достичь важных для городской среды экологических эффектов [2]:

- уменьшить «тепловой стресс» городской среды;
- уменьшить нагрузку на дренажные системы;
- снизить объем сточных вод, поступающих в природные экосистемы из городов;
- создать «коридоры» для передвижения и распространения животных и растений в городской среде;
- образовать специфические местообитания для редких в данном регионе видов животных и растений;
- сформировать рекреационные зоны на крышах зданий.

Проверка различных видов растений на пригодность для выращивания на крышах зданий проводится в Европе с 1980-х годов [3-5, 7, 8]. Общим выводом является признание растительного покрова из различных видов очитков наиболее подходящим для городских крыш типом экстенсивного озеленения [1].

Проведенные исследования представляют один из этапов обширной программы исследований по мониторингу общего состояния очитковых покрытий в климатических условиях Санкт-Петербурга. Основным интерес на данном этапе представлял вопрос о влиянии геометрии кровли, температурного режима и инсоляции на изначальный потенциал развития разных видов, сортов и отдельных особей (клонов) очитков.

В ходе работы были решены следующие задачи:

- Выполнен расчет инсоляции исследуемого объекта.
- Проведен анализ температурных показателей и влажности покрытия.
- Сформулированы практические рекомендации по подбору видов и форм очитков при создании очиткового покрытия для условий Санкт-Петербурга с учетом геометрии кровли и освещенности [9].

Площадкой для исследования послужила кровля гостиничного комплекса, расположенного в районе аэропорта Пулково. Исследуемый объект состоит из двух частей: горизонтальной с волнистой поверхностью и наклонной (рис.1). Общая площадь исследуемого объекта «Зеленая крыша» составила 2000 м². Покрытие кровли представляет собой так называемый «кровельный пирог», состоящий из бетонного основания, гидроизоляционного слоя, дренажной прослойки, фильтрующего слоя, слоя почвы.

Материалом для формирования зеленого покрытия послужили растения различных видов семейства толстянковых (*Crassulaceae*) подсемейства *Sedoideae* из родов *Sedum s.str.*, *Hylotelephium*, *Aizopsis*, *Phedimus* (см. таблицу). Особенностью подбора посадочного материала являлся поиск оптимальных для выращивания на крышах зданий особей с учетом свойств внутривидового полиморфизма очитковых. В связи с этим для высадки на крышу использовалось как можно большее количество генетически различных особей одного вида. Для достижения этой цели учитывалось происхождение маточных растений, закупаемых в питомниках.

Поскольку конечной целью исследования является установление характера межвидовых отношений разных видов очитков, при формировании растительного покрова проводилось все возможное комбинирование соседей разных видов и клонов (рис.2). Расположение особей всех видов фиксировалось с учетом их видовой принадлежности и генетической специфичности в виде карты-схемы.

Субстрат для устройства почвенного слоя изготавливался из органических и минеральных компонентов с примерным составом, %: торф (смесь низинного с верховым) – 30; керамзит – 50; песок – 10; компост – 5; вермикулит вспученный – 5.

Помимо процентного соотношения фракций субстрата [6], имеется ряд других особенностей устройства и функционирования зеленых крыш в Санкт-Петербурге, обусловленных климатическими показателями нашего региона. К ним относятся: длительный период с устойчивым снежным покровом и образование плотного наста вследствие частых зимних оттепелей, что создает проблему подснежного выпревания растений; повышенная влажность воздуха в течение всего года и выпадение максимума осадков летом, что благоприятствует развитию сорняков; короткий вегетационный период, который создает специфические условия прохождения видами соответствующих этапов онтогенеза.

На начальном этапе исследований были выявлены особенности микроклиматических условий разных частей крыши. Было выделено пять различных зон по сочетанию факторов освещенности и ветрового воздействия. Сочетание различных градаций этих двух факторов создает специфические микроклиматические условия в каждой из пяти зон.

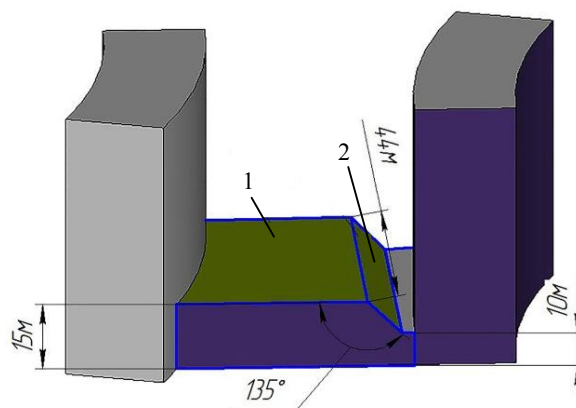
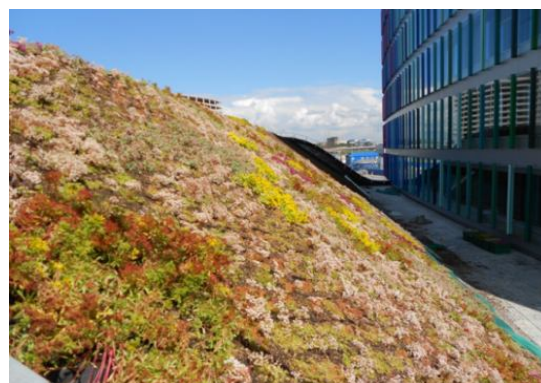


Рис.1. Модель исследуемого объекта
1 – горизонтальная часть с волнистой поверхностью;
2 – наклонная часть

Виды растений для озеленения крыши

Название	Состав, %	Количество
<i>Sedum acre</i>	30	15 000
<i>Sedum album</i> var. <i>Coral Carpet</i>	20	10 000
<i>Sedum album</i> var.		
<i>Micranthum Chloroticum</i>	10	5 000
<i>Sedum acre</i> var. <i>Aureum</i>	5	2 500
<i>Sedum acre</i> var. <i>Variegata</i>	5	2 500
<i>Phedimus spurius</i>	10	5 000
<i>Sedum hexangulare</i>	5	2 500
<i>Aizopsis florifera</i>	3	1 500
<i>Aizopsis elacombiana</i>	3	1 500
<i>Aizopsis kamschatica</i>	4	2 000
<i>Hylotelephium ewersii</i>	5	2 500

а



б



Рис.2. Формирование растительного покрова на наклонном (а) и горизонтальном (б) участках

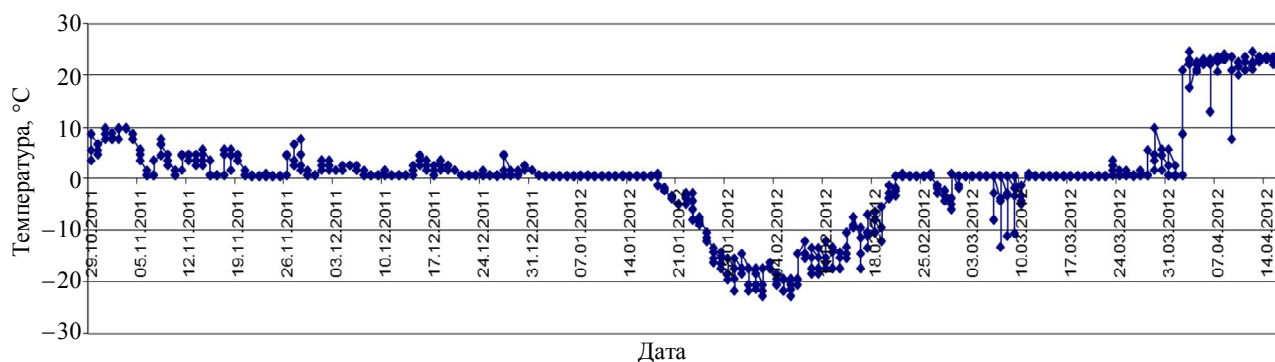


Рис.3. Температурный режим субстрата одной из зон в зимний период

- Первая зона – закрыта от ветра и солнца, освещается только в ранние утренние часы в течение двух часов.
- Вторая зона – закрыта от ветров с востока и севера, освещена в течение всего дня.
- Третья зона – закрыта от ветров с востока и севера, освещена только во второй половине дня.
- Четвертая зона – имеет сквозное продувание по направлению север – юг, закрыта от ветров с востока и запада, освещена в течение всего дня.
- Пятая зона – имеет сквозное продувание по направлению север – юг, закрыта от ветров с востока и запада, освещена только во второй половине дня.

Для мониторинга температурно-влажностных режимов субстрата использовались логгеры температуры и влажности DS1923-F5, которые являются самодостаточными устройствами (т.е. для их работы не требуется дополнительного питания и линии передачи информации), предназначенными для измерения и регистрации температуры и относительной влажности с последующей обработкой информации на ПК. Логгеры закладывались в субстрат в разных зонах; мониторинг температуры и влажности проводился в течение года.

Анализ полученных данных (рис.3) показал четкую зависимость температурного режима субстрата от возникающих микроклиматических особенностей, на которые значительное влияние оказывала ветровая нагрузка. На горизонтальной поверхности в зимний период значительно выдувался снежный покров, что приводило к частичному оголению поверхности. В то же время на наклонной поверхности снег выдувался незначительно и, как показал анализ данных, полученных с логгеров, температура субстрата на наклонной поверхности в зимний период выше.

Анализ данных влажности субстрата показал, что на наклонной поверхности влажность выше, чем на горизонтальной, что можно объяснить значительно меньшим периодом инсоляции наклонной поверхности. Расчеты инсоляции исследуемой поверхности проводились на основе модели, построенной в Revit, и с учетом географического положения объекта. За период расчета инсоляции принимался период вегетации (с 1 мая по 1 октября).

Проведенные расчеты показали, что наклонная поверхность получает прямой солнечный свет в течение двух с половиной часов с 12 до 14.30 ч. (рис.4), а горизонтальная поверхность с 11 до 16 ч. (рис.5).

Определение температуры поверхности зеленой кровли проводилось с помощью тепловизора (рис.6), что позволило кроме мониторинга температурного режима определить места тепловых потерь (рис.7).

Проведенные исследования и анализ полученных данных показали, что геометрия поверхности напрямую оказывает незначительное влияние на температурный режим зеленой кровли. Однако в сочетании с другими факторами, такими как пространственная ориентация, близкое расположение соседних строений, ветровая нагрузка, период инсоляции, приводит к формированию участков со своим микроклиматом, что в свою очередь значительно меняет температурную картину субстрата и зеленой крыши в целом.

Полученные результаты позволили определить факторы внешнего воздействия и ранжировать виды и сорта по интенсивности разрастания:

- *Sedum hexangulare* > var. *Micranthum Chloroticum* > *Sedum acre* > *Sedum album* var. *Coral Carpet*, *Sedum acre* var. *Variegata*, *Sedum acre* var. *Aureum*.
- *Phedimus spurius* > *Aizopsis kamtschatica*, *Aizopsis ellacombiana* > *Hylotelephium ewersii*, *Aizopsis florifera*.

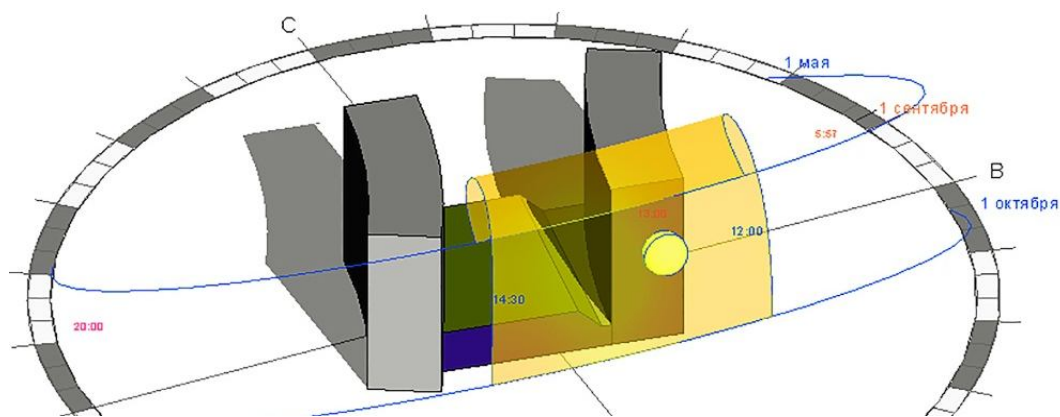


Рис.4. Период инсоляции наклонного участка

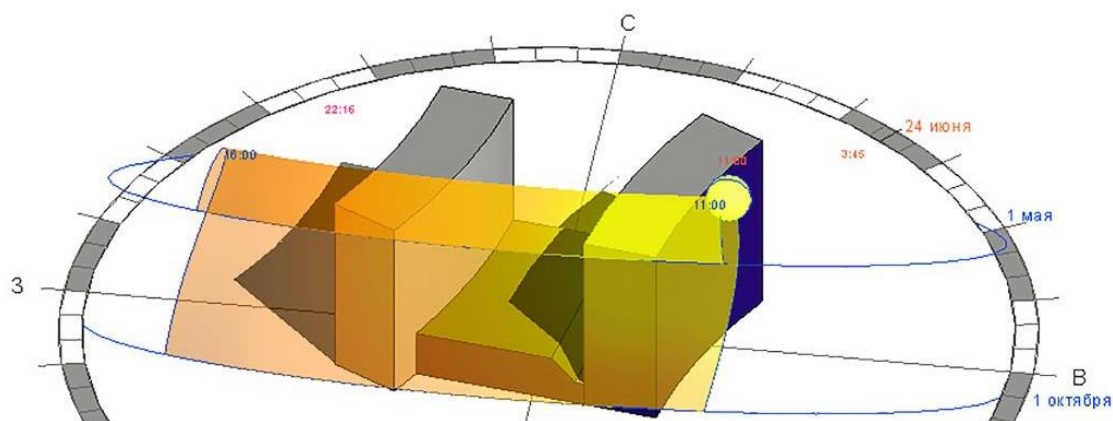
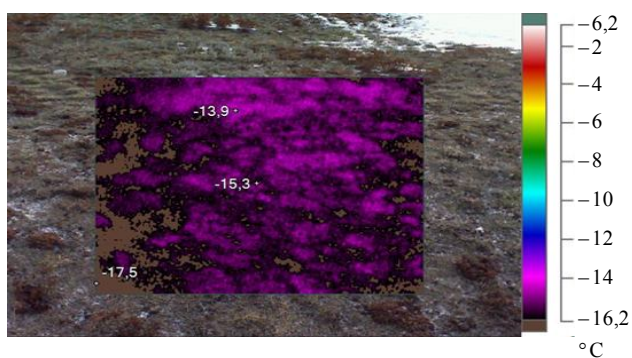


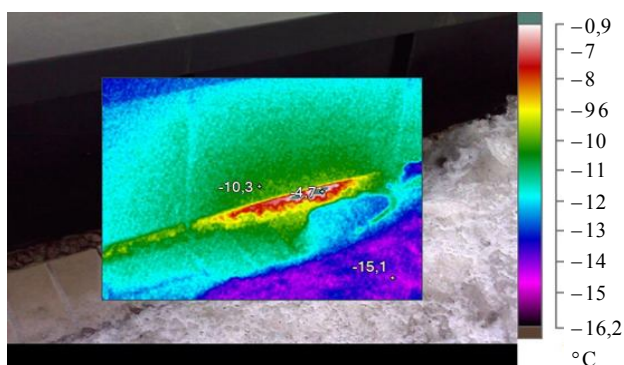
Рис.5. Период инсоляция горизонтального участка



Маркеры основного изображения

Имя	Температура	Коэффициент излучения	Фон
Центральная точка	-15,3°C	0,80	-10,0°C
Горячий	-13,9°C	0,80	-10,0°C
Холодный	-17,5°C	0,80	-10,0°C

Рис.6. Температурный режим участка горизонтальной поверхности



Маркеры основного изображения

Имя	Температура	Коэффициент излучения	Фон
Центральная точка	-10,3°C	0,80	-10,0°C
Горячий	-4,7°C	0,80	-10,0°C
Холодный	-15,1°C	0,80	-10,0°C

Рис.7. Выявленное место тепловых потерь



По результатам работы сформулированы практические рекомендации для создания в климатических условиях Санкт-Петербурга очитковых покрытий с требуемыми декоративными и ростовыми характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлова О.Н. Виды очитковых (Crassulaceae) для озеленения города Белгорода / О.Н.Орлова, О.А.Сорокопудова // Научные ведомости. Серия «Естественные науки». 2010. № 9 (80). Вып.11. С.45-48.
2. Brenneisen S. Space for urban wildlife: designing green roofs as habitats in Switzerland // Urban Habitats. 2006. Vol.4. P.27-36.
3. Dunnett N., Nagase A., Booth R., Grime P. Influence of vegetation composition on runoff in two simulated green roof experiments // Urban Ecosystems. 2008. Vol.11. P.385-398.
4. Dunnett N., Nagase A., Both R., Grime P. Vegetation composition of green roofs and its influence on runoff and biodiversity. Paper presented at the Third Annual Greening Rooftops for Sustainable Communities Conference, Awards and Trade Show. Washington, DC, 2005.
5. Dvorak B., Volder A. Green roof vegetation for North American ecoregions: A literature review // Landscape and Urban Planning. 2010. № 96. P.197-213.
6. Emilsson T. Vegetation development on extensive vegetated green roofs: Influence of substrate composition, establishment method and species mix // Ecological engineering. 2008. № 33. P.265-277.
7. Getter K.L., Rowe D.B., Cregg B.M. Solar radiation intensity influences extensive green roof plant communities // Urban Forestry & Urban Greening. 2009. № 8. P.269-281.
8. Kohler M. Long-term vegetation research on two extensive green roofs in Berlin // Urban Habitats. 2006. Vol.4. P.3-26.
9. Maclor J., Lundholm J. Performance evaluation of native plants suited to extensive green roof condition in a maritime climate // Ecological Engineering. 2011. Vol.37. P.407-417.
10. Oberndorfer E., Lundholm J., Bass B., Coffman R.R., Doshi H., Dunnett N., Gaffin S., Kohler M., Liu K.K.Y., Rowe B. Green roofs as urban ecosystems: Ecological structures, functions, and services. 2007. BioScience 57. P.823-833.

Авторы: С.А.Игнатъев, канд. техн. наук, доцент, isa@spmi.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия), Д.С.Кессель, младший научный сотрудник, dasha_kessel@mail.ru (Ботанический институт им. В.Л.Комарова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия).

Статья принята к публикации 14.03.2016.