



Инновационная инфраструктура  
Уральского федерального университета

# ИННОВАЦИИ ДЛЯ БИЗНЕСА РОССИИ И КАЗАХСТАНА

Материалы Форума инновационных  
бизнес-лидеров Российской Федерации  
и Республики Казахстан

Екатеринбург  
18–19 ноября 2015 года

<p>Министерство образования и науки Российской Федерации ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»</p> <p><b>Инновации для бизнеса России и Казахстана</b></p> <p>Материалы Форума инновационных бизнес-лидеров Российской Федерации и Республики Казахстан</p> <p>Екатеринбург 18–19 ноября 2015 года</p> <p>Екатеринбург Издательство Уральского университета 2015</p>	<p>УДК 338.45 (063) ББК У291.551 я 43 И 665</p> <p><b>Инновации для бизнеса России и Казахстана</b> И 665 [Электронный ресурс]: материалы Форума инновационных бизнес-лидеров Российской Федерации и Республики Казахстан : Екатеринбург 18–19 ноября 2015 г. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. 110 с.</p> <p>ISBN 978-5-7996-1740-0</p> <p>Сборник содержит материалы, представленные на форуме инновационных бизнес-лидеров России и Казахстана, направленном на интеграцию стран ЕАЭС в сфере технологических инноваций.</p> <p>Организаторами события выступили министерства образования и науки РФ и Республики Казахстан, Российская венчурная компания, Министерство по инвестициям и развитию Республики Казахстан, Казахская Национальная академия естественных наук, Уральский федеральный университет, Национальный технический университет им. К. И. Сатпаева. Всего в форуме приняли участие восемь вузов с российской стороны и шесть из Казахстана.</p> <p>УДК 338.45 (063) ББК У291.551я43</p> <p>Электронное издание</p> <p>Издательство Уральского университета 620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4 Тел. +7 (343) 350-56-64, 350-90-13 Факс : +7 (343) 358-93-06 E-mail: <a href="mailto:press_urfu@mail.ru">press_urfu@mail.ru</a></p> <p>ISBN 978-5-7996-1740-0</p> <p>© Издательство Уральского университета, 2015 © Авторы тезисов, 2015</p>
--	--

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Алыбаев Ж. А., Осипов П. А., Осипов Н. А., Смирнов Н. В., Шаяхметова Р. А.</i> Битумно-резиновое вяжущее для асфальтобетонов .....	4
<i>Балк И.</i> Условия ведения бизнеса в России и Казахстане: сравнительный анализ и перспективы партнерства.....	9
<i>Барулина И. В.</i> Направления научных исследований, проводимых по государственным грантам в Рудненском индустриальном институте .....	16
<i>Бурабаева Н. М., Ниценко А. В., Требухов А. А., Требухов С. А., Тулеутай Ф. Х.</i> Организация участка по демеркуризации отработанных энергосберегающих источников света экологически чистым вакуумтермическим способом .....	20
<i>Калугин С. Н.</i> Оксиметилирование непредельных соединений. Перспективы применения производных оксана в сельском хозяйстве и промышленности ....	25
<i>Кистаубаева А. С., Савицкая И. С., Абдулжанова М. А.</i> Продуктивность цыплят-бройлеров при применении кормовых добавок СУБАЦИЛ-1 и СУБАЦИЛ-2.....	33
<i>Кульжумиева А. А, Кузьмичева А. Е, Искалиева А. У., Жусупкалиева Г. К., Fabisiak К.</i> Получение и исследование свойств алмазных пленок для создания аналитических приборов .....	40
<i>Молдабаев С. К., Султанбекова Ж. Ж., Елдос А.</i> Эффективное использование мощных экскаваторно-автомобильных комплексов в глубоких карьерах.....	44
<i>Нуркеев С. С.</i> Научные основы и технологии комплексной переработки алюминийсодержащих золошлаков экибастузских углей .....	54
<i>Рахимов З. Р.</i> Оценка устойчивости откосов, сложенных пластичными породами .....	63
<i>Садиева Х. Р., Бишимбаева Г. К., Умбетова Ш. М., Матеева С. З., Джумабекова Г. Б., Сейсебаев А. М., Атенев Е. И.</i> Производство сульфида и полисульфида щелочных и щелочноземельных металлов на основе переработки нефтяной серы тенгизского месторождения .....	75
<i>Требухов С. А., Марки И. А., Ниценко А. В., Требухов А. А., Тулеутай Ф.Х.</i> Технология рафинирования черного селена с получением марочного металла	82
<i>Тлебаев М. Б., Айтбаева З. К.</i> Получение альтернативной энергии из возобновляемого сырья – соломы и птичьего помета методом аллометрической газификации в конструированном газогенераторе .....	87
<i>Тлебаев М. Б.</i> Методы и способы извлечения углеводов на первом и втором переделе из нефтезагрязненных месторождений нетрадиционными методами.....	91
<i>Тлеугабулов С. М., Абилов С. Б., Тажиев Е. Б., Джантуреев А., Исупов Ю. Д.</i> Разработка технологии глубокой переработки металлосодержащих	

промышленных отходов предприятий Республики Казахстан и Уральского региона РФ .....	95
<i>Цепелев В. С., Таушканова А. И., Стародубцев Ю. Н.</i> Исследование нанокристаллических магнитомягких материалов с целью применения их в качестве электронных компонентов в силовой электронике .....	105

*Алыбаев Ж. А.*, профессор кафедры металлургии цветных металлов НАО «Казахский исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева», д.т.н.

*Осинов П. А.*, ведущий научный сотрудник РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан», к.х.н.

*Осинов Н. А.*, зам. директора ФБГУН «Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН»

*Смирнов Н. В.*, ведущий научный сотрудник ФБГУН «Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН», к.х.н.

*Шаяхметова Р. А.*, ведущий научный сотрудник РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан», к.т.н.

## **БИТУМНО-РЕЗИНОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ ДЛЯ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ**

*В статье рассмотрены методы химического модифицирования битумной системы активированной мелкодисперсной резиновой крошкой. Показано значительное улучшение основных эксплуатационных характеристик получаемых резинобитумных вяжущих материалов.*

**Ключевые слова:** битумно-резиновый композит, реагент-активатор, резиновая крошка, адгезия.

Обзор предшествующих научных исследований, проведенных в мире, относящихся к исследуемой теме, показывает, что в странах дальнего и ближнего зарубежья давно ведутся работы по внедрению резины в асфальтобетоны [1–3]. В США и Канаде используются технологии по внедрению резины в асфальтобетоны, однако даже дорогостоящее оборудование не обеспечивает достаточной деструкции используемой резины, и она с течением времени выкрашивается из дорожного покрытия. Внедряемая технология на основе битумно-резинового композита (БРК), в котором использованы в виде реагента активатора металлоорганические соединения, обеспечивает высокую степень деструкции резины в неполярных растворителях [4].

БРК – композиционное битумное вяжущее, включающее в свой состав дисперсную резину, обработанную по специальной химической технологии. Благодаря такой обработке индивидуальные частицы резины, присутствующие в большом количестве (от 10 до 16 % по массе), распределены в объеме вяжущего достаточно равномерно и образуют устойчивую гетерогенную сетчатую структуру даже в горячем расплавленном вяжущем. Набухшие в жидких масляных фракциях битума, частично поверхностно девулканизированные, но не растворенные частицы резины соединяются между собой и с высокомолекулярными компонентами битума (смолами и асфальтенами) с помощью полимерных фрагментов (каучуковыми цепочками) различной длины и природы.

Кроме того, дополнительная химическая обработка присоединяет к высокомолекулярным компонентам вяжущего активные полярные химические группы, что придает вяжущему высокие адгезионные (клеящие) свойства и сильно его структурирует. Разработанное резинобитумное вяжущее, отличающееся такой сложной молекулярной структурой, было создано для того, чтобы нивелировать определенные отрицательные

свойства нефтяных битумов и придать асфальтобетонам новые, уникальные функциональные и эксплуатационные свойства.

В Казахстане, России и странах СНГ в силу сложившихся обстоятельств широко развилась технология получения битумов по методу барботажного окислительного дегидрирования. По своему групповому составу типовой казахстанский окисленный дорожный битум существенным образом отличается от типичного зарубежного, например, американского или японского (рис. 1).

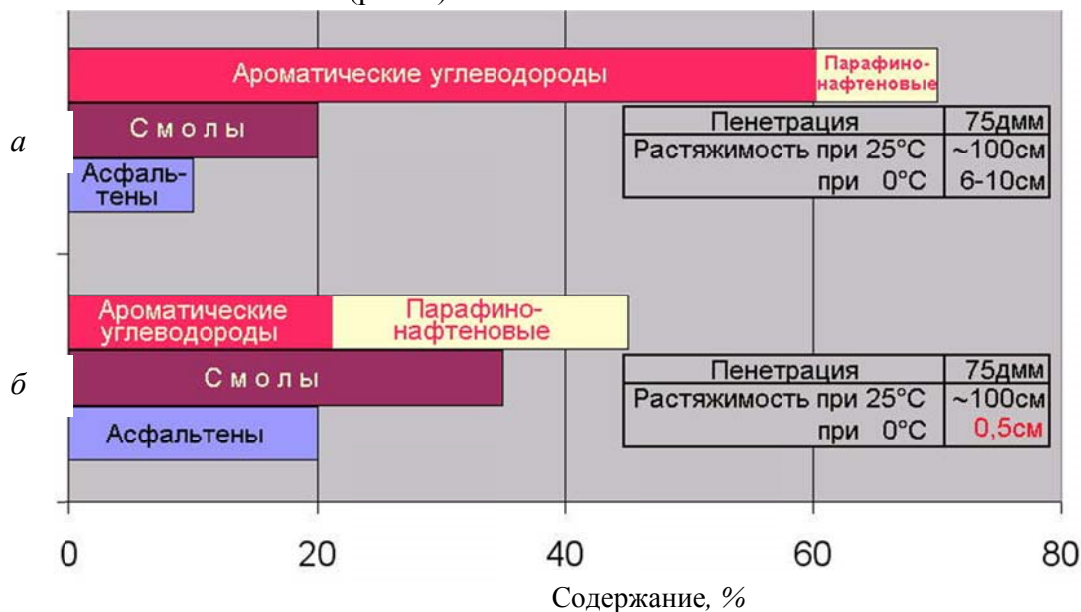


Рис. 1. Групповой состав битумов и их основные свойства: *а* – американский или японский; *б* – российский или казахстанский битумы

При введении шинной резиновой крошки в горячий жидкий битум сначала происходит ее набухание в низкомолекулярных углеводородных компонентах. Этот процесс осуществляется легче и быстрее в присутствии небольшого количества реагента-активатора, который улучшает адгезионные свойства и хорошо растворяет резину в битуме. При затвердевании резинобитумный композит не пропускает влагу в состав покрытия, а также увеличивает модуль упругости при динамических нагрузках [6].

Предлагаемая технология позволит из дорожных битумов невысокого качества и достаточно дешевых эластомерных модификаторов, которыми является крошка из резины амортизированных шин, и дешевого реагента-активатора получать битумно-резиновые материалы, в которых резина полностью не разлагается и не растворяется, а химически связываясь с битумом, проявляет свои высокие эксплуатационные свойства уже в составе нового композиционного материала.

Реагент-активатор не только улучшает адгезионные свойства резины, но и участвует в упрочнении связи между битумом и резиной, а также в составе асфальтобетонных смесей позволяет повысить трещиностойкость, сдвигоустойчивость и коррозионную устойчивость верхних защитных слоев асфальтобетонных дорожных покрытий, слоев износа и повышает их эксплуатационные свойства, долговечность, продлевает межремонтные сроки службы [7].

На рис. 2 представлены результаты измерений зависимости кинематической вязкости от температуры как для обычного дорожного битума, полученного окислением гудрона и используемого в качестве исходного, так и изменения этой зависимости у битума, химически

модифицированного. Для сравнения приведены зависимости вязкости окисленных и остаточных битумов марки БНД 60/90.

За счет частиц резины, связанных определенным образом между собой и с компонентами битума в гетерогенную пространственную структуру, у материала появляется достаточная для эксплуатационных целей степень эластичности. Такая структура может удерживать в своем объеме большое количество мелкодисперсных наполнителей без заметной сегрегации.

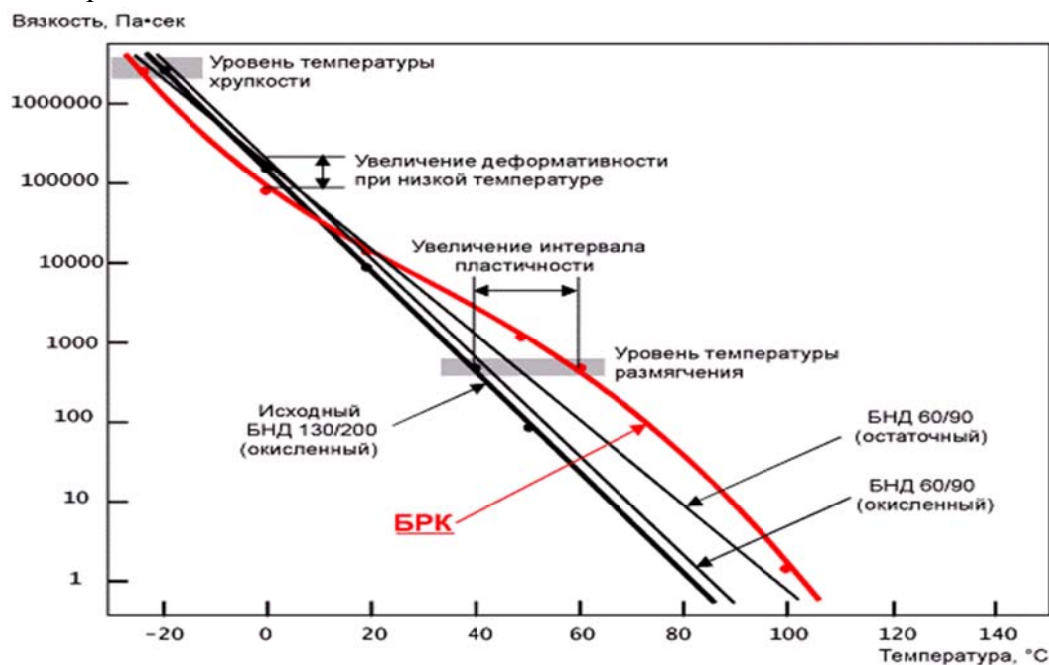


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости различных битумов от температуры

Высокие адгезионные свойства вяжущих обеспечиваются введением в их состав в процессе изготовления большого количества дополнительных активных химических групп, которые, с одной стороны, увеличивая полярность асфальтенов, делают вклад во внутримолекулярные водородные связи, чем стабилизируют гетерогенную структуру вяжущего, с другой стороны, резко повышают плотность межмолекулярных водородных (ассоциативных) связей, которые в данном случае отвечают за адгезию материала.

Причем большая часть адгезионно-активных групп химически связывается с каучуковыми цепями резины, специально подготовленными для этой операции на начальном этапе. В этом состоит принципиальное отличие повышения адгезионных свойств мастик от их повышения за счет введения поверхностно-активных добавок. Адгезионные свойства присущи самому материалу композиционного резинобитумного вяжущего.

В зависимости от строения полимера изменяется скорость окислительной деструкции и получаются разные конечные продукты реакции. Так, ненасыщенные высокомолекулярные углеводороды, к которым относятся каучуковые составляющие резин, деструктируются под влиянием кислорода значительно быстрее, чем насыщенные. Такая разница в скорости деструкции обусловлена тем, что ненасыщенные соединения значительно легче образуют перекиси, благодаря чему ускоряется стадия инициирования деструкции, т. е. скорость образования свободных радикалов.

Зависимости скорости термоокислительной деструкции широко распространенных каучуков в присутствии разных количеств реагентов активаторов при 200–220 °С представлены на рис. 3.

Подобное поведение исследуемых образцов можно объяснить следующим образом. Окислительная деструкция полимеров, как всякая цепная реакция, складывается, по крайней мере, из трех стадий: возникновения активных центров, роста реакционной цепи и обрыва цепи. Известно, что окисление протекает через стадию образования перекисных соединений. После того как в системе появились свободные радикалы, скорости процесса становятся соизмеримыми для различных полимеров. При окислении ненасыщенных каучуков кислород может присоединяться по двойной связи с последующим разрывом макромолекулы или образованием гидроперекиси.

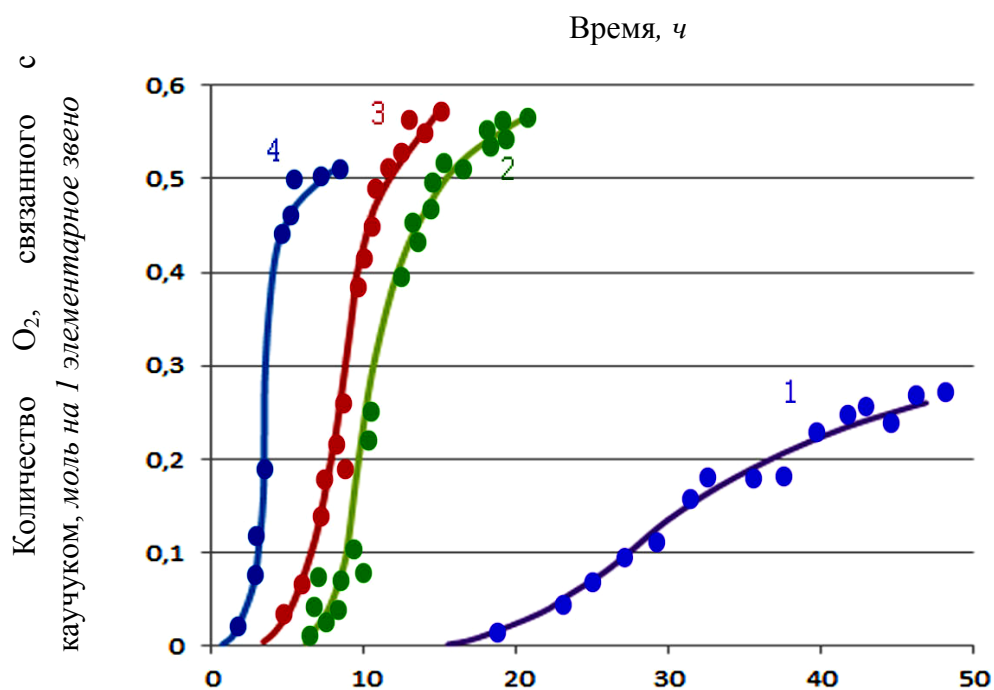


Рис. 3. Зависимость скорости окисления очищенного натурального каучука от содержания реагента активатора: 1 – без активатора; 2 – 0,5 % реагента активатора; 3 – 1 % реагента активатора; 4 – 1,5 % реагента активатора

Возможно также непосредственное образование гидроперекисей ненасыщенных углеводородов с присоединением кислорода к метиленовой группе, находящейся в  $\alpha$ -положении по отношению к двойной связи.

Гидроперекись распадается затем на свободные радикалы. Образование такого радикала может непосредственно привести к разрыву молекулярной цепи или к передаче неспаренного электрона другой макромолекуле, подвергающейся далее расщеплению.

Резинобитумное вяжущее БРК, отличающееся такой сложной молекулярной структурой, было создано для того, чтобы нивелировать некоторые отрицательные свойства нефтяных битумов как вяжущих и придать асфальтобетонам новые, недостижимые при использовании битумов, зачастую уникальные операционные, функциональные и эксплуатационные свойства. Поскольку основную часть вяжущих свойств выполняет резина, вполне правомерно такой асфальтобетон называть резиноасфальтобетоном.



Таким образом, получаемые по данной технологии резинобитумные вяжущие прекрасно подходят для изготовления перспективных типов асфальтобетонов при заметном улучшении их характеристик. Их целесообразно использовать в качестве верхних слоев и слоев износа при строительстве и ремонте покрытий автомобильных дорог с высокой интенсивностью движения. Благодаря своим высоким прочностным параметрам резиноасфальтобетоны могут иметь в 1,5–2 раза меньшую толщину по сравнению с типовыми покрытиями.

### **Список литературы**

1. *Макаров В. М., Дроздовский В. Ф.* Использование амортизированных шин и отходов производства резиновых изделий. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1986. 189 с.
2. *Bahia H. U. and Davis R.* Effect of crumb rubber modifier (CRM) on performance related properties of asphalt binders // J. of the Association of Asphalt Paving Technologists. 2011. Vol. 63. P. 414–449.
3. *Thodesen C.* Comparison of moisture susceptibility and studded tire wear of pellet pave mixes with Asphalt rubber and terminal blend // SINTEF Road and Railway Engineering; Høgskoleringen 7e; 7465 Trondheim; Norway. 2012. P. 14–19.
4. *Смирнов Н. В., Смирнов Б. М., Булгаков А. П.* Использование резиновой крошки в наполнении битума для асфальтового покрытия автодорог // Аналитический обзор. СПб. : ООО «Новые технологии – инжиниринг», 2004. 17 с.
5. *Смирнов Н. В.* Покрытия из резиноасфальтобетонов // Автомобильные дороги. 2013. № 12. С. 10–13.
6. *Беляев П. С., Маликов О. Г.* Повышение качества нефтяных битумов путем модификации продуктами переработки изношенных автомобильных шин // Вестн. ТГТУ. 2003. Т. 9, № 1. С 63–68.
7. *Смирнов Н. В.* Вяжущие и резиноасфальтобетоны БИТРЭЖ. Опыт применения // Дорожная держава. 2008. № 4. С. 22–25.

## **УСЛОВИЯ ВЕДЕНИЯ БИЗНЕСА В РОССИИ И КАЗАХСТАНЕ: СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПАРТНЕРСТВА**

*В данной статье приводится сравнительный анализ условий ведения бизнеса в Российской Федерации и Республике Казахстан. Кроме того, статья рассматривает комплекс мер, предпринимаемых правительствами этих стран для улучшения условий ведения бизнеса, и обсуждает перспективы партнерства обеих стран для использования синергетического эффекта в развитии экономик России и Казахстана.*

**Ключевые слова:** Россия, Казахстан, условия ведения бизнеса, экономическое развитие.

В современном мире в ситуации глобальной конкурентной борьбы условия ведения бизнеса являются одним из ключевых факторов роста национальных экономик. Именно по этой причине правительства России и Казахстана уделяют значительное внимание повышению привлекательности своих стран для предпринимателей. Это стремление нашло отражение в поручении Президента РФ В. Путина повысить позиции РФ в рейтинге «Doing Business» [1] Всемирного Банка со 120-й до 20-й в 2018 г. [2] и в программном заявлении Президента Казахстана Н. Назарбаева: «Наши главные задачи – устранить барьеры для бизнеса, сократить разрешительные процедуры и упростить налоговый режим, развивать инновационные кластеры экономики и энергосбережение» [3].

Следует отметить, что Казахстан заметно опережает Россию в этой борьбе за глобальный бизнес. Так, по данным Всемирного Банка в 2015 г. рейтинг Казахстана вырос на 12 пунктов (с 53 до 41 позиции рейтинга) (рис. 1), в то время как рейтинг России вырос только на 3 позиции (с 54 до 51 места) (рис. 2) [3].

<b>РЕГИОН</b>	Европа и Центральная Азия	ВЕДЕНИЕ БИЗНЕСА 2016 РЕЙТИНГ	ВЕДЕНИЕ БИЗНЕСА 2015 РЕЙТИНГ ①	ИЗМЕНЕНИЕ В РЕЙТИНГЕ
<b>УРОВЕНЬ ДОХОДОВ</b>	Доход выше среднего	41	53	↑ 12
<b>НАСЕЛЕНИЕ</b>	17 289 111			
<b>СРЕДНЕДУШЕВОЙ ВАЛОВОЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ДОХОД (В ДОЛЛАРАХ США)</b>	11 670	ВЕДЕНИЕ БИЗНЕСА 2016 ПР** (% ПУНКТОВ) ①	ВЕДЕНИЕ БИЗНЕСА 2015 ПР** (% ПУНКТОВ) ①	ИЗМЕНЕНИЕ В ПОКАЗАТЕЛЕ ПЕРЕДОВОГО РУБЕЖА** (% ПУНКТОВ) ①
<b>ИССЛЕДУЕМЫЙ ГОРОД</b>	Almaty	72,68	69,34	↑ 3,34

**Рейтинг** Передовой Рубеж

Темы	ДВ 2016 Рейтинг	ДВ 2015 Рейтинг	Изменение в рейтинге
Регистрация предприятий	21	53	↑ 32
Получение разрешений на строительство	92	100	↑ 8
Подключение к системе электроснабжения	71	68	+ -3
Регистрация собственности	19	25	↑ 6
Получение кредитов	70	71	↑ 1
Защита миноритарных инвесторов	25	64	↑ 39
Налогообложение	18	17	+ -1
Международная торговля	122	121	+ -1
Обеспечение исполнения контрактов	9	14	↑ 5
Разрешение неплатежеспособности	47	63	↑ 16

Рис. 1. Показатели Казахстана в рейтинге Doing Business 2015 по данным Всемирного Банка

<b>РЕГИОН</b>	Европа и Центральная Азия	ВЕДЕНИЕ БИЗНЕСА 2016 РЕЙТИНГ	ВЕДЕНИЕ БИЗНЕСА 2015 РЕЙТИНГ ①	ИЗМЕНЕНИЕ В РЕЙТИНГЕ
<b>УРОВЕНЬ ДОХОДОВ</b>	Высокий доход	51	54	↑ 3
<b>НАСЕЛЕНИЕ</b>	143 819 569			
<b>СРЕДНЕДУШЕВОЙ ВАЛОВОЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ДОХОД (В ДОЛЛАРАХ США)</b>	13 210	ВЕДЕНИЕ БИЗНЕСА 2016 ПР** (% ПУНКТОВ) ①	ВЕДЕНИЕ БИЗНЕСА 2015 ПР** (% ПУНКТОВ) ①	ИЗМЕНЕНИЕ В ПОКАЗАТЕЛЕ ПЕРЕДОВОГО РУБЕЖА** (% ПУНКТОВ) ①
<b>ИССЛЕДУЕМЫЙ ГОРОД</b>	Москва, Санкт-Петербург	70,99	69,26	↑ 1,73

**Рейтинг** Передовой Рубеж    Передовой Рубеж - Москва    Передовой Рубеж - Санкт-Петербург

Темы	ДВ 2016 Рейтинг	ДВ 2015 Рейтинг	Изменение в рейтинге
Регистрация предприятий	41	34	+ -7
Получение разрешений на строительство	119	117	+ -2
Подключение к системе электроснабжения	29	53	↑ 24
Регистрация собственности	8	8	Нет изменений
Получение кредитов	42	61	↑ 19
Защита миноритарных инвесторов	66	64	+ -2
Налогообложение	47	50	↑ 3
Международная торговля	170	169	+ -1
Обеспечение исполнения контрактов	5	5	Нет изменений
Разрешение неплатежеспособности	51	44	+ -7

Рис. 2. Показатели России в рейтинге Doing Business 2015 по данным Всемирного Банка

В значительной степени это обусловлено высокой степенью сфокусированности правительства Казахстана на повышении инвестиционной привлекательности своей страны. Так, в Программе «100 шагов» Президента Н. Назарбаева более половины пунктов посвящено вопросам повышения конкурентоспособности экономики Казахстана и привлекательности страны для ведения бизнеса. И эти усилия находят свое отражение не только в рейтингах, но и в темпах роста ВВП (график 1), по которому Казахстан уже давно обгоняет Россию, а также в показателе ВВП на душу населения (график 2), по которому Казахстан впервые обогнал РФ в 2015 г. [6].

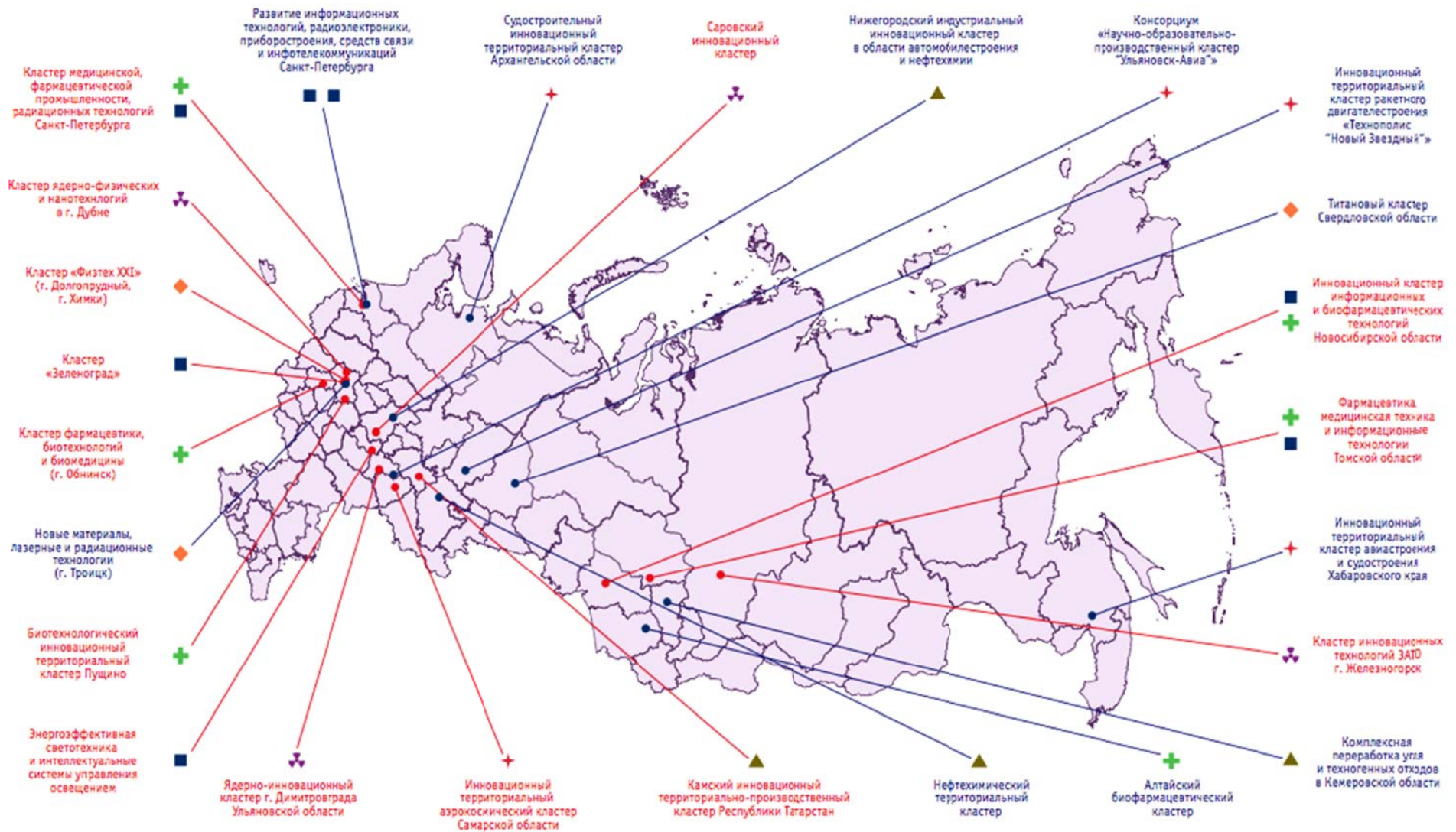


График 1. Темпы роста ВВП [6]



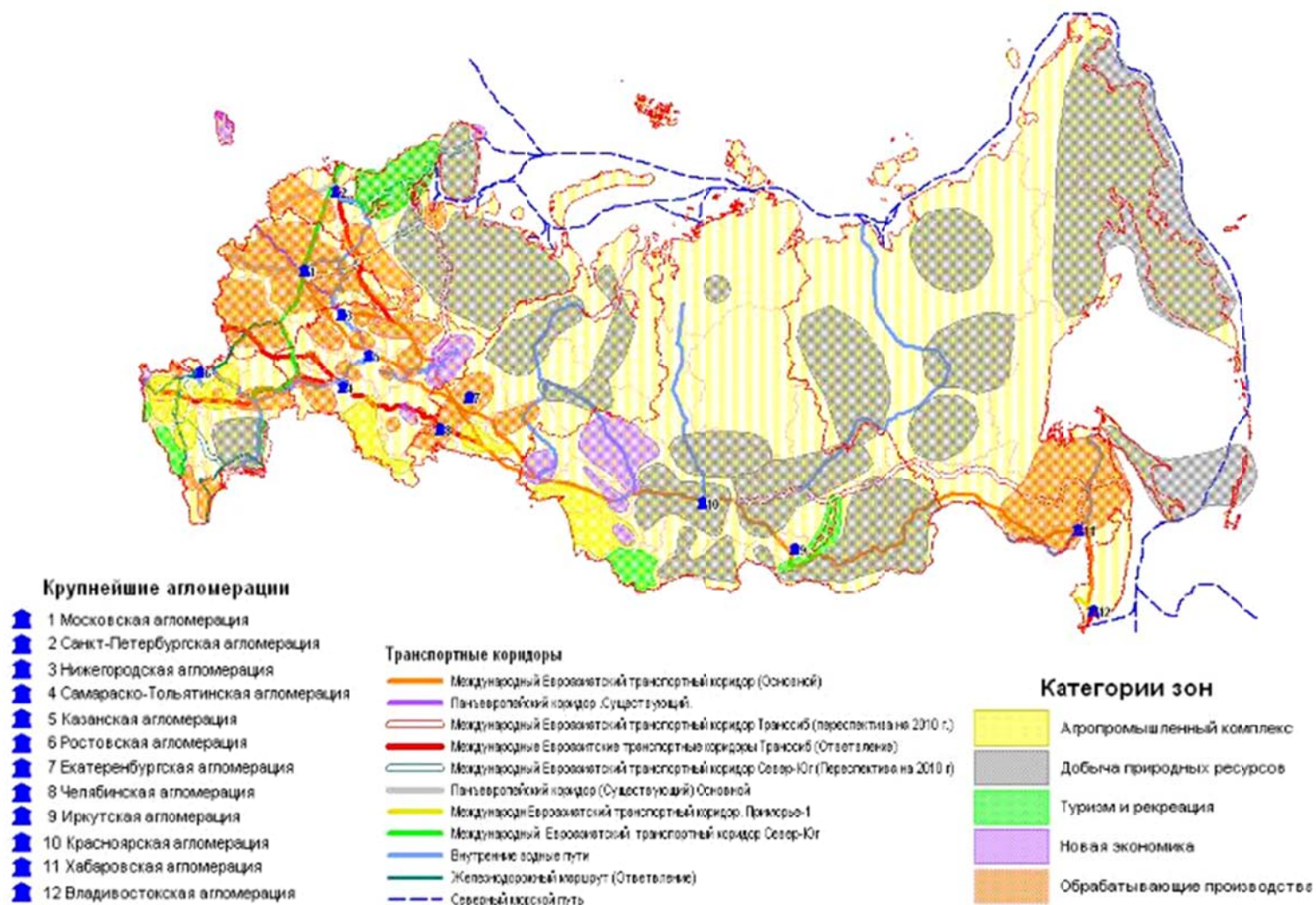
График 2. ВВП на душу населения [6]

Вместе с тем следует отметить, что благодаря общему социокультурному наследию, доставшемуся обеим странам после распада СССР, и сохранившимся тесным экономическим связям Российская Федерация и Казахстан развиваются в значительной степени параллельными курсами, решая схожие проблемы и используя однотипные методы их решения. Так, обе страны значительное внимание уделяют вопросам создания территориально-экономических кластеров и зон опережающего развития (фиг. 1–3), создания в обеих странах Международных финансовых центров и т. д. Следует отметить, что в вопросе создания Международного финансового центра Казахстан продвинулся значительно дальше России, приняв закон об экстерриториальности Центра и применения на его территории английского права и других специальных норм, в то время как в России вопрос создания такого центра до сих пор остается только на бумаге, без существенных изменений существующего законодательства.

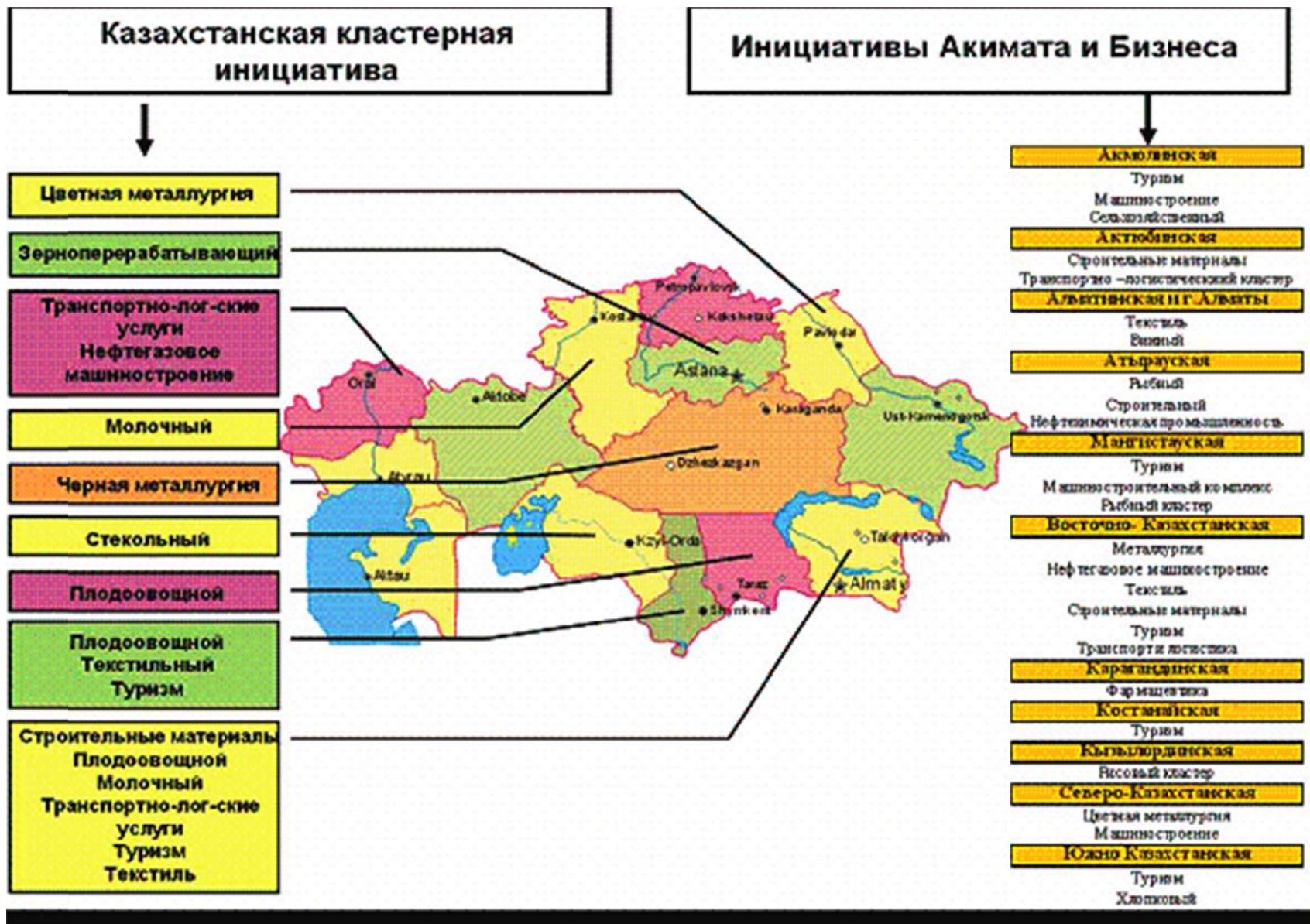


Фиг. 1. Территориальные инновационные кластеры в России (по данным Министерства экономического развития РФ)

## КАРТА ЗОН ОПЕРЕЖАЮЩЕГО ЭКОНОМИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ



Фиг. 2. Территории опережающего развития в России (по данным Министерства экономического развития РФ)



Фиг. 3. Территориальные инновационные кластеры в Республике Казахстан [4]

Как уже было сказано выше, в настоящий момент данные инициативы правительств обеих стран развиваются в значительном отрыве друг от друга. Вместе с тем, в силу как географической, так и культурно-экономической тесной связи между Россией и Казахстаном, представляется целесообразным создание трансграничного экономического кластера, который позволил бы достичь «синергетического эффекта, выражающегося в повышении конкурентоспособности всех участников кластера по сравнению с отдельными субъектами», как записано в «Концепции формирования перспективных национальных кластеров Республики Казахстан» до 2020 г. [5].

Создание подобного кластера, в свою очередь, потребует координации и синхронизации мер правительственной поддержки делового климата обеих стран на базе кластера. Для такой координации естественным образом требуется реализация следующих четырех шагов:

1. Определение перспективных межнациональных кластерных проектов.
2. Разработка стратегий развития межнациональных инициатив.
3. Совместная модернизация высшего образования и научно-исследовательской среды.
4. Координация создания эффективного механизма предоставления мер государственной поддержки.

По нашему мнению, данный подход позволит значительно улучшить не только показатели обеих стран в международных рейтингах, но и оказать существенное положительное влияние на экономику как России, так и Казахстана.

#### **Список литературы**

1. Doing Business 2015 // The World Bank 2015. URL: <http://www.doingbusiness.org/>.
2. Указ Президента РФ № 596 «О долгосрочной государственной экономической политике». URL: <http://www.rg.ru/2012/05/09/gospolitika-dok.html>.
3. Выступление Президента Казахстана Н. Назарбаева на международной научно-практической конференции, посвященной 20-летию принятия Конституции. URL: [http://www.akorda.kz/ru/speeches/internal\\_political\\_affairs/in\\_speeches\\_and\\_addresses/vystuplenie-prezidenta-kazahstana-nazarbaeva-na-mezhdunarodnoi-nauchno-prakticheskoi-konferencii-posvyashchennoi-20-letiyu-prinyatiya-konst](http://www.akorda.kz/ru/speeches/internal_political_affairs/in_speeches_and_addresses/vystuplenie-prezidenta-kazahstana-nazarbaeva-na-mezhdunarodnoi-nauchno-prakticheskoi-konferencii-posvyashchennoi-20-letiyu-prinyatiya-konst).
4. Куртаева Ж. Ж. Внедрение кластерного подхода в Республике Казахстан. URL: [http://www.rusnauka.com/3\\_ANR\\_2012/Economics/16\\_99940.doc.htm](http://www.rusnauka.com/3_ANR_2012/Economics/16_99940.doc.htm).
5. Концепция формирования перспективных национальных кластеров Республики Казахстан до 2020 года. URL: <http://adilet.zan.kz/rus/docs/P1300001092>.
6. Зотин А. Реформы по воле Астаны. URL: <http://www.kommersant.ru/doc/2841651>



*Барулина И. В.*, доцент, кандидат химических наук,  
Рудненский индустриальный институт

## НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПРОВОДИМЫХ ПО ГОСУДАРСТВЕННЫМ ГРАНТАМ В РУДНЕНСКОМ ИНДУСТРИАЛЬНОМ ИНСТИТУТЕ

*В статье рассмотрены основные грантовые темы, выполняемые учеными в Рудненском индустриальном институте за период с 2013 по 2017 год. Представлены основные инновационные проекты, научная перспектива и результаты исследования.*

**Ключевые слова:** грантовое финансирование, инновации, переработка отходов, энергосберегающая технология.

Основные принципы, механизмы функционирования и развития национальной научной системы Республики Казахстан регулируются Законом Республики Казахстан «О науке» [1]. Наряду с образовательной деятельностью высшие учебные заведения занимаются научными, научно-техническими и инновационными работами и проектами. Финансирование научной и научно-технической деятельности осуществляется из государственного бюджета.

Грантовое финансирование выделяется на проведение научных исследований в целях повышения уровня научно-исследовательских работ и утверждается Высшей научно-технической комиссией на основании рекомендации научных советов в соответствии с приоритетными направлениями развития науки Республики Казахстан.

В 2015 г. в Рудненском индустриальном институте выполнялись 10 научно-исследовательских работ в рамках государственного заказа по бюджетной программе 055 «Научная и (или) научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований»:

- 4 работы продолжительностью 2013–2015 гг. – в 2015 г. заключительный этап работы;
- 6 работ продолжительностью 2015–2017 гг. – реализация работ начата в 2015 г. по итогам конкурса на грантовое финансирование научных исследований на 2015–2017 гг. (см. табл. 1).

Приоритетные направления научных исследований в институте связаны с получением материалов, обладающих эффективными свойствами, необходимыми для использования их в производстве, строительной индустрии, а также с разработкой энергосберегающих технологий и мероприятий по снижению экономических затрат.

В основном выполняемые работы имеют прикладной характер, нацеленный на улучшение качества материалов и экономическую целесообразность разрабатываемых проектов.

Научно-исследовательские работы, выполненные в 2015 г. в рамках грантового финансирования

№ п/п	Наименование темы	Характер НИР	Руководитель	Период выполнения, годы
1	Разработка малоэнергоемких магниезильных вяжущих для строительных композиционных материалов заданной структуры с комплексным использованием техногенных отходов	Прикладная	Мирюк Ольга Александровна	2013–2015
2	Оценка устойчивости откосов и склонов, находящихся в сложном напряженно-деформированном состоянии	Прикладная	Олейник Александр Иванович	2013–2015
3	Разработка адаптивной самообучающейся системы автоматического управления оборудованием горно-обогатительного производства для оптимизации процессов в условиях неустойчивости входных параметров	Прикладная	Зарубин Михаил Юрьевич	2013–2015
4	Исследование особенностей комплексного социально-экономического развития моногородов приграничных территорий в условиях функционирования Единого экономического пространства Казахстана, России и Белоруссии	Фундаментальная	Божко Лариса Леонидовна	2013–2015
5	Обоснование параметров шасси вспомогательного оборудования для условий подземных рудников	Прикладная	Кузьмин Сергей Львович	2015–2017
6	Энергосберегающая инновационная технология получения субультрамелкозернистых конструкционных металлов и сплавов новым совмещенным процессом «винтовая прокатка – прессование»	Прикладная	Найзабеков Абдрахман Батырбекович	2015–2017
7	Разработка теоретико-методологических основ корпоративного управления техническим региональным вузом в условиях индустриально-инновационного развития Республики Казахстан	Прикладная	Божко Лариса Леонидовна	2015–2017
8	Разработка методов и устройств переработки отходов швейно-трикотажного производства	Прикладная	Кадникова Ольга Юрьевна	2015–2017
9	Разработка теплоизоляционных материалов высокопористой комбинированной структуры на основе малоэнергоемких композиций с техногенным наполнителем	Прикладная	Мирюк Ольга Александровна	2015–2017
10	Разработка энергосберегающих методов оптимизации режимов работы систем электроснабжения с целью минимизации потерь мощности и нагрузки	Прикладная	Хабдуллин Асет Бакирович	2015–2017

Научно-исследовательская работа по теме «Энергосберегающая инновационная технология получения субультрамелкозернистых конструкционных металлов и сплавов» новым совмещенным процессом «винтовая прокатка – прессование» посвящена разработке совершенно новой энергосберегающей технологии деформирования длинномерных изделий, обеспечивающей развитие интенсивных пластических деформаций во всем объеме деформируемого металла, что приводит к повышенному ресурсу пластичности

деформируемого материала за счет формирования малого размера зерна при невысокой плотности дислокации в нем, а также образованию высокоугловых границ зерен при значительном снижении анизотропии свойств в центре и на периферии прутка. Также проведено компьютерное моделирование совмещенного процесса «винтовая прокатка – прессование» в программном комплексе SIMUFACT.FORMING. Разработанная совмещенная технология «винтовая прокатка – прессование» позволит получать высококачественный прутки из черных и цветных металлов, сплавов с субультрамелкозернистой структурой и высокими механическими свойствами.

В работе по теме «Магнезиальные композиционные материалы на основе комплексного использования техногенного сырья» исследованы способы повышения магнезиальной активизации на гидратационные свойства техногенных материалов, разработаны состав и способы получения смешанных магнезиальных вяжущих, а также исследовано твердение и структура магнезиальных композиций, содержащих техногенные материалы.

Проект нацелен на разработку ресурсосберегающей технологии, основанной на комплексном использовании и магнезиальной активизации техногенных отходов. При этом комплексное использование техногенных материалов предполагает совмещение в одной композиции различных видов отходов, а также многоцелевое применение сложного по составу нового сырья в составе композиции. Зерновой состав большинства техногенных материалов отличается от рекомендуемого для мелкого заполнителя бетона и требует корректировки путем дополнительного измельчения и классификации дробленого материала.

Активизирующее воздействие на гидратационную способность минералов и высокая адгезия магнезиального камня к зернистым материалам обеспечивают формирование контактной структуры мелкозернистого бетона из различных фракций отходов. Техногенная составляющая композиций 55–75 %.

Магнезиальные композиции мелкозернистой структуры рекомендованы для изготовления стеновых блоков, элементов благоустройства. Разработана технологическая схема производства малых архитектурных форм на примере вазона.

Магнезиальные мелкозернистые композиции характеризуются рациональным комплексным использованием одного вида техногенного материала (наполнитель в составе вяжущего, заполнитель бетона), минимизацией доли каустического магнезита – 25% массы твердой части, переходом от цемента к бесклинкерному вяжущему, от природного заполнителя к техногенному песку; расчетная себестоимость изделия снижена на 32 %.

Работа по теме «Разработка энергосберегающих методов оптимизации режимов работы систем электроснабжения с целью минимизации потерь мощности и нагрузки» нацелена на разработку универсальной математической модели систем электроснабжения и узлов промышленной нагрузки, позволяющей для каждого элемента выполнить комплексную оценку потерь мощности во всей системе одновременно. Разработана методика и алгоритмы расчета параметров схем замещения низковольтных и высоковольтных асинхронных двигателей с массивным гладким ротором и с шихтованными полюсами по каталожным данным применительно к определению статических характеристик потерь мощности. Предложена универсальная математическая модель системы электроснабжения с электрическими нагрузками, реализующая учет статических характеристик потерь мощности и нагрузок от параметров режима и загрузки электрических двигателей. Выполнены

исследования статических характеристик потерь мощности и нагрузок и установлены закономерности их изменения для различных промышленных предприятий.

Работа по теме «Разработка методов и устройств переработки отходов швейно-трикотажного производства» представляет новый способ динамического механического воздействия на полуфабрикат в процессе влажной тепловой обработки, характерной особенностью которого является последовательно-параллельная обработка полуфабриката в горизонтальной, переходной и вертикальной плоскостях. На базе данного способа разрабатывается эффективный технологический процесс влажной тепловой обработки без перенавешивания и переукладки полуфабриката. Предложено использование модернизированной мотальной машины для роспуска и перемотки на бобины неверно сотканного полотна. Мотальное оборудование обеспечивает исправление ошибок и сокращает издержки при производстве трикотажных изделий. Предложено внедрение нового технологического оборудования при влажно-тепловой обработке материалов в текстильном производстве. В результате анализа разработанных методов переработки бракованных изделий из пряжи было установлено, что существенно снижается количество отходов при производстве вяжущих изделий, при этом состояние рабочей зоны трудящихся значительно улучшается, концентрация текстильной пыли в производственном помещении снижается на 50 %.

Представленные в докладе работы нацелены на разработку новых технологий и продуктов производства, а также на международное сотрудничество с исследователями, заинтересованными в разработке совместных проектов по представленным темам.

#### **Список литературы**

1. Закон Республики Казахстан от 18 февраля 2011 года № 407 «О науке» // Национальный научный портал Республики Казахстан : Законы. URL: [www.nauka.kz](http://www.nauka.kz).

*Бурабаева Н. М., Ниценко А. В., Требухов А. А., Требухов С. А., Тулеутай Ф. Х.,  
Акционерное общество «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»,  
г. Алматы, Республика Казахстан*

## **ОРГАНИЗАЦИЯ УЧАСТКА ПО ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫМ ВАКУУМТЕРМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ**

*В АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» (г. Алматы, Республика Казахстан) разработана экологически безопасная вакуумтермическая технология и непрерывно действующая аппаратура, предназначенные для демеркуризации техногенных отходов, в том числе отработанных энергосберегающих источников света с ртутным наполнением. Переработка люминесцентных ламп по предлагаемому способу, удовлетворяющему современным требованиям экологической безопасности, позволит получать металлическую ртуть в виде товарного металла, соответствующего марке РЗ. Получаемые отвальные продукты (огарки) и выбрасываемые в атмосферу технологические газы по содержанию ртути соответствуют международным стандартам. Вакуумтермическая аппаратура непрерывного принципа действия позволяет утилизировать до 1,5 млн люминесцентных ламп в год. На основании теоретических и опытно-конструкторских разработок на территории СЭЗ «Астана – Новый город» на производственных площадях ТОО «Лед Систем Медиа» при поддержке АО «НТЦ Парасат» создан опытный образец производственной линии по утилизации отработанных энергосберегающих источников света.*

**Ключевые слова:** ртуть, демеркуризация, вакуум, люминофор лампа, энергосбережение, вибрация, экология, оборудование.

Ртуть относится к веществам первого класса опасности и применительно к здоровью (патологии) человека обладает широким спектром клинических проявлений токсического действия [1]. Особую опасность в развитии хронической интоксикации представляют собой пары ртути, выделяющиеся из различных приборов и изделий, содержащих ртуть в любых ее формах. Ртуть представляет опасность не только для человека, но и для других форм жизни: растений, водных беспозвоночных, рыб и млекопитающих [2].

Потенциальным источником загрязнения окружающей среды является бой ртутьсодержащих люминесцентных ламп [3], которые повсеместно используются в быту и на производстве [4].

Такие лампы представляют особую опасность с позиций локального загрязнения среды обитания. Так, скорость испарения металлической ртути в спокойном воздухе при температуре окружающей среды 20 °С составляет 0,002 мг с 1 см<sup>2</sup> в час, а при 35–40 °С на солнечном свете увеличивается в 15–18 раз и может достигать 0,036 мг/см<sup>2</sup> в час. При разрушении ртутной лампы, содержащей 80 мг металла, образуется свыше 11 тыс. шариков ртути диаметром 0,01 см с общей суммарной поверхностью 3,53 см<sup>2</sup>. Этого количества ртути, при условии ее полного испарения, достаточно для того, чтобы загрязнить до уровня

ПДК помещение объемом в 300 000 м<sup>3</sup>. Естественно, что в процессе эксплуатации часть паробразной ртути сорбируется стеклом и люминофором, тем не менее, существенное ее количество попадает в воздух.

С каждым годом все более серьезной становится проблема твердых бытовых отходов [5]. Их накопление и хранение на территории предприятий допускается временно до отправки на утилизацию в установленном порядке. Поэтому утилизируемые отходы также представляют собой серьезный источник загрязнения, однако при правильной организации управления отходами они могут являться неиссякаемым источником ресурсов [6].

В АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» разработана экологически безопасная вакуумтермическая технология и непрерывно действующая аппаратура, позволяющая утилизировать до 1,5 млн ламп в год [7, 8]. Для предварительной стадии подготовки люминесцентных ламп к утилизации разработано дробильно-сортировочное устройство, позволяющее разрушать лампы, отделять металлические цоколи и классифицировать стеклобой с люминофором по крупности [9].

Преимущества предлагаемой вакуумной технологии и непрерывно действующей аппаратуры по сравнению с используемыми в мировой практике методами переработки ртутьсодержащего минерального и техногенного сырья в вакууме в аппаратах периодического действия позволяют значительно повысить извлечение ртути в товарный продукт и резко сократить ее механические потери и выбросы в окружающую среду. Кроме того, вакуумная технология является безреагентной, а ее применение в непрерывно действующей аппаратуре позволяет существенно снизить непроизводительные затраты тепловой энергии, что характерно для периодических вакуумных аппаратов.

Вакуумтермическая технология и непрерывно действующая вибровacuумная установка позволяют извлечь более 99 % ртути из различных отработанных приборов, изделий и отходов металлургической, химической и теплоэнергетической промышленности с получением ее в виде товарного металла, соответствующего марке РЗ, и удовлетворяют современным требованиям к экологической безопасности. При переработке ртутьсодержащих материалов по предлагаемому способу полученные отвальные продукты (огарки) и выбрасываемые в атмосферу технологические газы по содержанию ртути соответствуют международным стандартам. Вакуумтермическая технология проверена на многих видах материалов и является экологически безопасной. Аппаратура отработана, испытана в укрупненном и опытно-промышленном масштабах, характеризуется небольшим расходом тепла (200–250 кВт·ч/т), высокой надежностью и эффективностью.

Процесс демеркуризации осуществляется при давлении 1,33–4,0 кПа и температуре 350–450 °С из виброожигенного слоя материала. Виброожигение слоя осуществляется наложением на него вертикальных и дополнительно горизонтальных колебаний частотой 16–50 Гц и амплитудой 0,5–5 мм. При этом материал непрерывно перемещается через возгоночную зону, и за 5–10 мин его пребывания в ней степень отгонки ртути достигает более 99 %. Это обусловлено тем, что все возгоночные процессы, протекающие в вакууме, характеризуются значительно большей скоростью, а виброожигение слоя ведет к увеличению коэффициентов тепло- и массообмена в 5–7 раз по сравнению со стационарным слоем. Процесс осуществляется в непрерывно действующей вибровacuумной установке, схема которой приведена на рисунке.

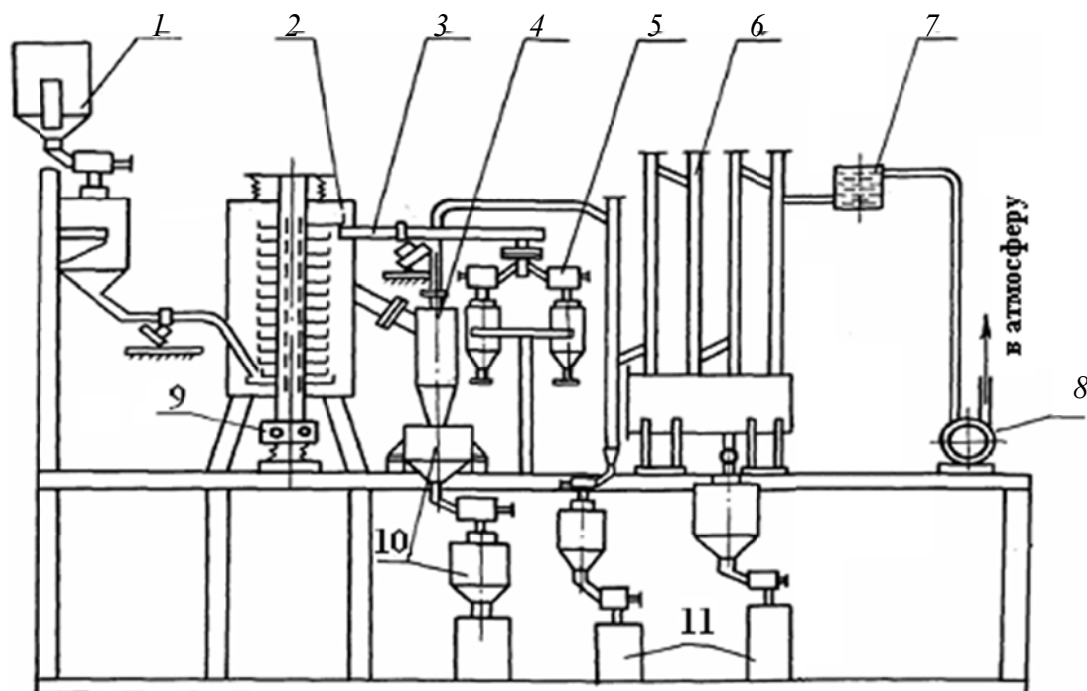


Схема цепи аппаратов вибровакuumной установки по утилизации ртутьсодержащих приборов и изделий (отработанных люминесцентных ламп): 1 – верхний бункер загрузочного устройства; 2 – реактор; 3 – виброразгрузчик; 4 – пылеуловитель; 5 – огарочные бункера; 6 – конденсатор; 7 – фильтр санитарной очистки газов; 8 – вакуумный насос; 9 – двухвальный дебалансный вибратор; 10 – пылевые бункера; 11 – сборники ртутного конденсата

В настоящее время утилизация отработанных ламп дневного света в г. Алматы (Республика Казахстан) осуществляется на закупленных в Российской Федерации вакуумных установках УРЛ-2 периодического принципа действия (ТОО «Сынап ПЛЮС» и ГКП «Алматы экологострой»).

Разработанная вибровакuumная установка по сравнению с вакуумной установкой УРЛ-2 характеризуется на порядок большей производительностью (1 500 тыс. единиц в год против 72 тыс.), в три раза меньшей энергоемкостью (200–250 кВт·ч/т против 700 кВт·ч/т), большей степенью отгонки ртути (99 против 96 %), большей экологичностью в связи с отсутствием механических потерь ртути при погрузочно-разгрузочных операциях, отсутствием непроизводительных затрат тепловой энергии по сравнению с установками периодического принципа действия и меньшей себестоимостью утилизации.

Востребованность предлагаемой технологии и аппаратуры для демеркуризации различных приборов и изделий обусловлена действующим законодательством Республики Казахстан, обязывающим всех потребителей, независимо от форм собственности, к регулярной сдаче отработанных люминесцентных ламп на утилизацию.

Сопоставление параметров предлагаемой вакуумной технологии и непрерывно действующей аппаратуры с аналогом периодического действия УРЛ-2 приведено в таблице.

Сопоставление параметров вибровакuumной технологии и непрерывно действующей аппаратуры с аналогом периодического действия УРЛ-2

Параметры	Варианты	
	Аналог	Предлагаемый
Производительность, шт./год	72 000	500 000
Температура, °С	150–200	350–450
Давление, кПа	$10^{-3}$ – $10^{-4}$	1,33–4,0
Режим работы	Периодический	Непрерывный
Содержание Hg в огарке, %	0,1	менее 0,01
Степень отгонки Hg	96	более 99
Содержание Hg в сбрасываемых в атмосферу газах, мг/м <sup>3</sup>	более 0,02*	менее 0,01*
Уд. расход эл. энергии, кВт·ч/т	700	200–250

\*В аналоге содержание Hg в газах выше ПДК (без учета механических потерь ртути при загрузочно-разгрузочных операциях).

На основании этих разработок на территории СЭЗ «Астана – Новый город» на производственных площадях ТОО «Лед Систем Медиа» при поддержке АО «НТЦ Парасат» создан опытный образец производственной линии по утилизации отработанных энергосберегающих источников света. На оборудование получен сертификат промышленной безопасности Таможенного союза № КО KZ 7500317.22.01.00053 серии KZ0057626.

Программа снабжения производства по демеркуризации отработанных люминесцентных ламп увязывается с программами сбора и сдачи на утилизацию отработанных ртутьсодержащих приборов и изделий, а также с программами территориальных экологических и санитарно-эпидемиологических управлений Республики Казахстан. Опытный участок будет заниматься демеркуризацией отработанных энергосберегающих источников света на территории г. Астаны и Акмолинской области.

Кроме того, на созданном оборудовании возможно производить демеркуризацию таких техногенных материалов, как загрязненные ртутью почвогрунты, отработанные угольные сорбенты золотоизвлекательных фабрик, пыли свинцового производства и др.

### Список литературы

1. Трахтенберг И. М., Коршун М. И., Козлов К. П. Ртуть как глобальный химический загрязнитель // Токсикологический вестник. 2006. № 3. С. 2–8.
2. Дмитриев А. Осторожно, ртуть! Почему и как надо от нее защищаться // Гражданская защита. 2007. № 5. С. 19–22.
3. Рылов А. Эти опасные энергосберегающие // Энергия: экономика, техника, экология. 2010. № 8. С. 78–79.
4. Ковалев С. Г., Сабинин В. Е. Экономическая стратегия энергосбережения в системах освещения // Энергетическая политика. 2011. № 3. С. 64–70.
5. Янин Е. П. Состояние и проблемы утилизации ртутных ламп в России // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2010. № 2. С. 25–84.
6. Классификация и методы переработки ртутьсодержащих отходов по ГОСТ Р 52105-2003 // Справочник. Инженерный журнал с приложением. 2006. №7. С. 51–54.
7. Патент 12264 РК. Способ удаления ртути из грунта и/или техногенных материалов / Храпунов В. Е., Кенжалиев Б. К., Исакова Р. А., Челохсаев Л. С., Володин В. Н., Требухов С. А. и др. ; опубл. 15.11.02 ; Бюл. № 11. 4 с.



8. Патент 13257 РК. Аппарат для вакуумтермической переработки сыпучих материалов / Храпунов В. Е., Кенжалиев Б. К., Исакова Р. А., Челохсаев Л. С., Володин В. Н., Требухов С. А. и др. ; опубл. 15.05.06 ; Бюл. № 5. 4 с.
9. Инновационный патент 29242 РК. Дробильно-сортировочное устройство, преимущественно для отработанных источников света с ртутным наполнением / Храпунов В. Е., Требухов С. А., Марки И. А., Требухов А. А., Тулеутай Ф. Х., Ниценко А. В. ; опубл. 15.12.14 ; Бюл. № 12. 3 с.

## ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСАНА В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В статье приведены основные результаты исследований по разработке процесса оксиметилирования непредельных соединений и перспективы практического применения продуктов процесса в сельском хозяйстве и промышленности в качестве флотореагентов, поверхностно-активных веществ, депрессорных присадок для транспортировки углеводородного сырья, синтетических душистых веществ, стимуляторов роста растений и лекарственных веществ.

**Ключевые слова:** оксиметилирование, производные оксана (тетрагидропирана), биологическая и поверхностная активность, флотореагенты, стимуляторы роста растений, лекарственные вещества.

Производные оксана (тетрагидропирана), получаемые оксиметилированием непредельных соединений (реакция Принса), проявляют широкий спектр биологической и поверхностной активности и являются объектами инноваций в сельском хозяйстве и промышленности.



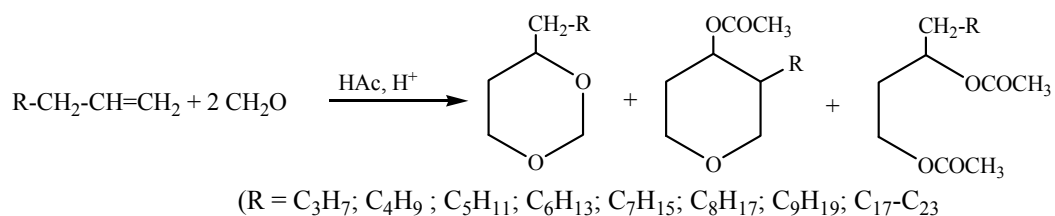
Уникальность технологии оксиметилирования олефинов состоит в том, что:

- во-первых, исходным сырьем для данной технологии являются доступные продукты глубокой переработки углеводородного сырья;

- во-вторых, получаемая по этой технологии (одновременно или последовательно в одну-две стадии) химическая продукция проявляет широкий спектр биологической и поверхностной активности и имеет разнообразное, разновекторное применение в приоритетных (горно-обогатительной, химической, нефтехимической) отраслях экономики и экологии. Таким образом, получаемая химическая продукция имеет высокую добавленную стоимость;
- в-третьих, промышленное освоение технологии оксиметилирования олефинов и ее химической продукции позволит снизить импортную экономическую зависимость стран Евразийского экономического пространства.

### Синтез производных оксана по реакции Принса

Исследования реакции Принса [1–4] показали, что природа продуктов реакции, их выход зависят от условий проведения реакции: температуры, соотношения реагентов, продолжительности реакции, от природы катализатора, а также от концентрации реагирующих веществ и катализатора.



Лучшим катализатором является серная кислота в количестве 5–10 масс. % от загрузки. Применение в качестве катализатора фосфорной кислоты, п-толуолсульфо кислоты, катионообменной смолы (КУ-2) снижает выход целевых продуктов. Уксусная кислота не катализирует процесс.

При применении формалина основными продуктами являются производные 4-R,4-R'-1,3-диоксана. В случае применения в качестве растворителя ледяной уксусной кислоты образуются все три продукта и их выход зависит от условий проведения реакции: температуры, соотношения реагентов, продолжительности реакции, концентрации реагирующих веществ и катализатора.

В наших исследованиях [5] с использованием газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (GC Agilent Technologies 6890N MSD Agilent Technologies 5973N) установлено, что основными продуктами взаимодействия жидких алифатических алкенов-1 с раствором параформа в уксусной кислоте в интервале (60–110) °С являются ацетаты 3-алкилоксан-4-олов (выход 20–80 %), 4-алкил-1,3-диоксаны (выход до 75 %) и диацетаты алкан-1,3-диола (выход до 40 %).

При мольном соотношении α-олефин : формальдегид = 1 : 1 основными продуктами реакции являются диацетаты алкан-1,3-диола и 4-R,4-R'-1,3-диоксаны. При соотношении неопределенное соединение : формальдегид = 1 : 3 и больше основными продуктами реакции являются высококипящие фракции – продукты конденсации. Образованию высококипящих продуктов способствуют высокие температуры (> 120 °С) и длительная продолжительность реакции (> 6 часов).

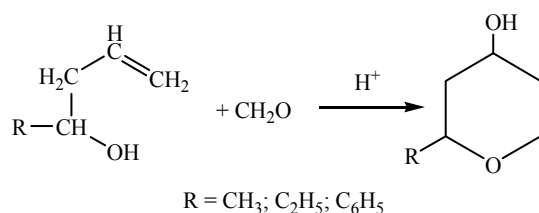
Оптимальными условиями получения производных 4-R,4-R'-1,3-диоксана и ацетатов 3-R-оксан-4-олов является температурный интервал от 60 до 110 °С и продолжительность реакции до 4 часов. При этом в интервале температур от 60 до 80 °С основными продуктами

реакции являются производные 4-R,4-R'-1,3-диоксана, а в температурном интервале от 90 до 110 °С – ацетаты 3-R-оксан-4-олов.

Разбавление уксусной кислоты водой повышает выход производных 4-R,4-R'-1,3-диоксана и снижает выход ацетатов 3-R-оксан-4-олов.

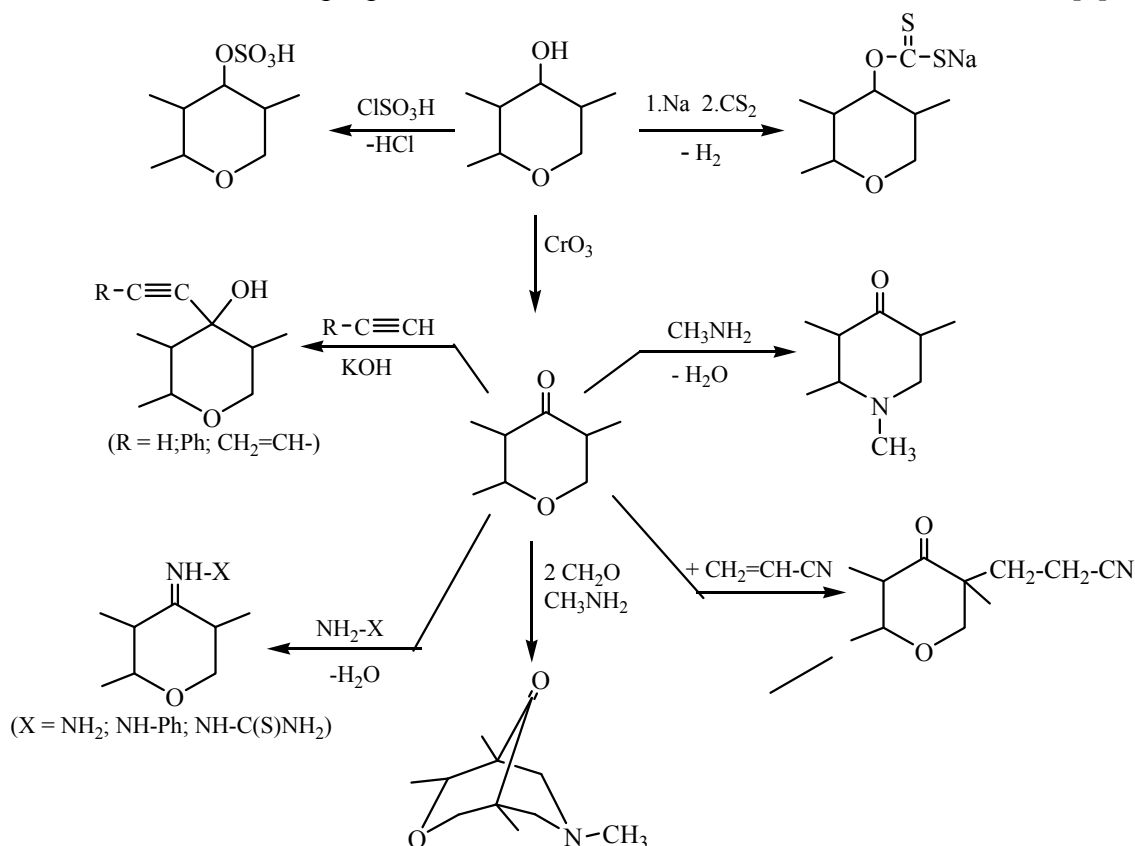
На основе выявленных закономерностей процесса оксиметилирования  $\alpha$ -олефинов оптимизирован процесс получения производных оксана с высокими выходами. Синтез 2-R-оксан-4-олов осуществлялся взаимодействием производных аллилкарбинола с формальдегидом [4].

Установлено, что приемлемые выходы гетероциклических спиртов наблюдаются при проведении реакции в автоклаве в температурном интервале (70÷90) °С с использованием концентрированных растворов формалина. С увеличением длины радикала выход конечного продукта уменьшается.



### Химическая модификация производных оксана

С целью получения биологически и поверхностно-активных производных оксана осуществлены химические превращения замещенных оксан-4-олов и оксан-4-онов [6].



### Поверхностная активность производных оксана

Рассчитанные значения гидрофильно-липофильного баллана (ГЛБ) синтезированных производных тетрагидропирана варьируются от 5 до 30, и, следовательно, полученные

соединения являются поверхностно-активными веществами и могут быть использованы в качестве детергентов и стабилизаторов прямых и обратных эмульсий.

Этот вывод подтверждается изучением коллоидно-химических свойств оксансодержащих ксантогенатов, сульфатов и сульфонов (последние на схеме не указаны), содержащих заместители в третьем положении от  $C_1$  до  $C_9$ . В частности, установлено, что в гомологическом ряду оксансодержащих ксантогенатов удлинение углеводородного радикала на одну метиленовую группу приводит к росту поверхностной активности вещества в 2–2,3 раза, в то время как по правилу Дюкло–Траубе увеличение поверхностной активности должно происходить в 3–3,5 раза. Отклонение от правила Дюкло–Траубе, по всей вероятности, связано с наличием в молекулах соединений гидрофильной ксантогенатной и простой эфирной групп, вследствие чего растет жесткость и затрудняется переориентация молекулы по полярности на границе раздела фаз [7].

Значения свободной энергии адсорбции в расчете на одну метиленовую группу углеводородного радикала находятся в пределах от  $-1,9$  до  $-2,6$  кДж/моль, что несколько меньше инкремента свободной энергии адсорбции одной метиленовой группы неионогенных ПАВ из водного раствора на границу раздела фаз ( $-3$  кДж/моль), но больше значения для ионогенных ПАВ ( $-1,7$  кДж/моль). Эти данные можно также объяснить двойственной природой синтезированных ПАВ. Наличие ксантогенатной группы в молекулах синтезированных соединений является признаком ионогенного ПАВ, а наличие эфирной группы – признаком неионогенного ПАВ. Поверхностная активность производных оксана подтверждена в процессах по обогащению углерод-минерального и полиметаллического сырья [8]. Установлено, что 3-алкилоксан-4-олы являются эффективными вспенивателями для пенной флотации шунгитсодержащего сырья.

Так, при пенной флотации шунгитовой руды с исходным содержанием углерода 19 % выход концентрата при использовании оксана-2,2 составил 52,5 %, а для оксан-3 – 65 %. В то время как при использовании соснового масла или вспенивателя Т-80 выход концентрата составил соответственно 45 и 34,5 %. Содержание углерода в хвостах при использовании оксана-2,2 и оксана-3 составляет 3,3 и 2,9 % соответственно. При использовании соснового масла или вспенивателя Т-80 содержание углерода в хвостах составило 3,7 и 10,4 % соответственно [9]. Вспенивающая способность производных оксана подтверждена при пенной флотации углистых сланцев в полиметаллической руде месторождения Шалкия. Установлено, что оксан-9 извлекает органический углерод на 7,55 % больше, чем промышленный вспениватель Т-80.

3-Алкилоксан-4-олы являются эффективными вспенивателями для пленочной флотации полиметаллического сырья. Результаты коллективной медно-свинцовой флотации руды Тишинского месторождения с применением технического пенообразователя оксан-7 показывают повышение выхода меди и свинца в медно-свинцовый концентрат на 1,5 % по сравнению с промышленным реагентом Т-80.

Большую эффективность при пенной флотации полиметаллического сырья проявляют ксантогенаты 3-алкилоксан-4-олов (реагенты серии КСК) [10]. Установлено, что флотореагенты серии КСК обладают двойственной функцией – основная часть молекул, адсорбируясь на границе жидкость – газ, является пенообразователем, а другая часть, закрепляясь на поверхности минерала ксантогенатной группой, проявляет собирательные действия. Это позволяет увеличить степень извлечения и улучшить качество медного и свинцового концентрата на 4–6 %.

## **Неполимерные и полимерные присадки оксанового ряда для транспортировки высокозастывающих сортов нефти**

Депрессорная способность производных оксана исследована на образцах высокозастывающей нефти месторождения «Кумколь».

В исследованиях, проведенных в КазНИТУ им. К. Сатпаева, установлено, что среди неполимерных депрессорных присадок увеличение молекулярной массы соединений оксанового ряда положительно сказывается на их депрессорных свойствах. Так, на третий день после введения в образец нефти 3-амилоксан-4-ола (концентрация 100 ppm) температура потери текучести снижается с +3 °С до –2,5 °С. 3-Нонилоксан-4-ол при той же концентрации понижает температуры застывания до –5 °С.

Но наилучшие результаты получены при использовании 3-алкилоксан-4-ола (R = C<sub>20</sub>–C<sub>24</sub>), для которого температура потери текучести изменилась с +3 °С до –12 °С.

Значительно лучшие результаты показаны при использовании продукта иммобилизации стиромала и 3-амилоксан-4-ола. При введения в нефть 5 ppm синтезированной депрессорной присадки температура потери текучести уменьшается с +3 до –12 °С. Дальнейшее повышение концентрации присадки не оказывает значительного влияния на температуры потери текучести испытуемого образца Кумкольской нефти [11]. Синтезированная на основе производных оксана депрессорная присадка обладает значительно большей депрессорной активностью по сравнению с такими промышленно производимыми депрессорными присадками, как NALCO/EXXON (ES 356A) и SHELLSWIM 5X.

### **Биологическая активность производных оксана**

#### **Синтетические отдушки продуктов оксиметилирования α-олефинов**

Исследования, проведенные во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетических и натуральных душистых веществ (г. Москва), показали, что ацетаты 3-алкилоксан-4-олов, 3-алкилоксан-4-олы, 3-алкилоксан-4-оны, 2-алкилоксан-4-олы и 2-алкилоксан-4-оны, а также 4-алкил-1,3-диоксаны и ацетаты алкан-1,3-диоолов являются синтетическими душистыми веществами [3]. С увеличением молекулярного веса продуктов реакции запах меняется от овощного к цветочному.

Некоторые из производных оксана встречаются в природных эфирных маслах и в отдельных случаях могут заменять некоторые природные продукты в парфюмерных композициях.

#### **Стимуляторы роста растений оксанового ряда**

В настоящее время применение производных оксана, способных стимулировать рост и развитие растений, не приводя их к гибели, является перспективным направлением интенсификации производства сельскохозяйственных культур. Преимуществом синтетических регуляторов роста растений является низкая их стоимость, невысокая норма расхода и низкая токсичность.

Ретардантная активность производных оксана (3-алкилоксан-4-олы, гидразоны и тиосемикарбазоны 3-алкилоксан-4-онов, а также продукты цианэтилирования и аминометилирования 3-алкилоксан-4-онов) исследована в Институте защиты и карантина растений на цветочных и злаковых культурах (ячмень и пшеница яровая).

Показано, что производные оксана оказывают стимулирующее действие в концентрации (10<sup>-4</sup> – 10<sup>-5</sup>) масс. % как при предварительной протравке семян растворами ростостимуляторов, так и при обработке семян в период вегетации.

При недостатке влаги производные оксана оказывают положительное влияние на стрессоустойчивость растений.

Производные оксана оказывают бактерицидное действие, снижают зараженность семян ячменя и пшеницы яровой.

Значительный эффект на рост пшеницы оказывает композиция шунгита и производных оксана. Отмечено резкое уменьшение линейности пророста осевых органов и утолщение стеблей растений, более сочная окраска с насыщенным темно-зеленым оттенком в листьях пшеницы, повышение механической прочности стебля к полеганию и устойчивость растений к засухе, холоду и загрязнению воздуха [12].

Производные оксана в концентрациях выше  $10^{-3}$  масс. % оказывают угнетающее действие на рост сорняков и могут быть рекомендованы как гербициды.

Специальными исследованиями установлено, что производные оксана не накапливаются в почве и растениях, что говорит об их биоразлагаемости.

### **Применение производных оксана в индуцированной фиторемедиации загрязненных пестицидами почв**

Поиск эффективных методов ремедиации техногенно загрязненных почв – важная экологическая проблема в Казахстане. Острая необходимость в разработке рекультивации почв, загрязненных пестицидами возникла в связи с тем, что в Казахстане после распада СССР остались многочисленные очаги загрязнения устаревшими, непригодными к применению пестицидами – территории бывших хранилищ химических средств защиты растений и прилегающие к ним земли. Установлено, что почва вокруг «горячих точек» загрязнена метаболитами ДДТ и изомерами ГХЦГ в концентрациях, превышающих ПДК в десятки раз [13].

Одним из путей предотвращения загрязнения окружающей среды хлорорганическими пестицидами является фиторемедиационная технология [14].

Важнейшими компонентами технологии восстановления загрязненной хлорорганическими пестицидами почвы при помощи растений являются фитоэкстракция и фитостабилизация. Выбор растений для этой технологии определяется их способностью выносить на поверхность почвенные воды за счет эвапотранспирации, расщеплять загрязняющие соединения при помощи своих ферментов и накапливать эти соединения в биомассе.

В работах Института биологии и биотехнологии растений КН МОН РК показана эффективность дикорастущих толерантных растений, таких как дурнишник обыкновенный (*Xanthium strumarium*), амброзия полынолистная (*Ambrosia artemisifolia*), амаранта запрокинутая (*Amaranthus retroflexus*), в технологии фиторемедиации. Выявлено, что чем больше масса, тем больше способность растений аккумулировать и деградировать хлорорганические пестициды. Поэтому было принято решение использовать производные оксана в качестве стимуляторов роста дикорастущих растений [15].

В совместных работах установлено, что предварительная обработка почвы раствором ТСК оксан-6 (20 мг/л) увеличивает высоту *Xanthium strumarium* в 1,4 раза, длину корня – в 3 раза, биомассу – в 1,6 раза. При этом содержание пестицидов в ризосферной зоне *Xanthium strumarium* снижается до 41 %, в то время как в холостом опыте – до 63 %.

Аналогичные результаты показал СК оксан-2,2. При внесении СК в концентрации 0,0001 % в почву с остаточным количеством хлорорганических пестицидов  $1\ 425,58 \pm 241,23$

мкг/кг наблюдалось снижение пестицидов (после 8 месяцев эксперимента) до  $747,5 \pm 39,80$  мкг/кг.

Результаты исследований также показали, что в исходной почве происходит естественная деградация пестицидов. При внесении в загрязненную почву ростостимулирующих агентов естественная деградация пестицидов усиливается. Полученные результаты подтверждают работы других исследователей о том, что способность почвенных микроорганизмов метаболизировать ксенобиотики в почве играет основную роль в уменьшении нагрузки пестицидов на окружающую среду.

#### Благодарности

Исследования по синтезу и исследованию биологической и поверхностной активности производных оксана проведены в рамках грантового финансирования по проектам 2290/ГФ4 и 1266/ГФ4. Автор выражает благодарности Комитету науки Министерства образования и науки Республики Казахстан за финансирование исследований и Казахскому Национальному университету им. аль-Фараби за помощь при проведении исследований. Автор выражает благодарность Организационному комитету Международного форума технологических инноваций Российской Федерации и Республики Казахстан за предоставленную возможность выступить с докладом.

#### Список литературы

1. *Талипов Р., Вакулин И., Купова О.* Реакция Принса. Развитие представлений о механизме реакции // LAP LAMBERT Academic Publishing. 2013. 100 с.
2. *Рахманкулов Д. Л., Караханов Р. А., Злотский С. С. и др.* Химия и технология 1,3-диокса-циклоалканов // Итоги науки и техники. Технология органических веществ. Т. 5. М. : ВИНТИ, 1979. 288 с.
3. *Соловьева Н. П., Циркель Г. М., Войткевич С. А., Терехина И. А.* Новые душистые вещества – производные пирана // Тр. Всесоюз. института синтетических и натуральных душистых веществ. 1968. Вып. 8. С. 315–320.
4. *Hanschke E.* Zur Kenntnis der Prinsschen Reaktion. Mitteilung: Über die Reaktion von Allylcarbinol mit Aldehyden und Ketonen // Chem. Ber. 1955. Bd. 88, № 7. S. 1053–1061.
5. *Калугин С. Н.* Оксиметилирование децен-1 // Изв. АН РК. 2008. № 5. С. 40–44.
6. *Калугин С. Н.* Синтез производных тетрагидропирана, пиперидина и  $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -диенонов на основе продуктов нефтеоргсинтеза // Докл. НАН РК. 2008. № 3. С. 55–61.
7. *Калугин С. Н., Абдиев К. Ж., Тусупбаев Н. К. и др.* Поверхностные свойства сульфгидрильных пенообразователей // Металлургия XXI века : труды междунар. конф. Алматы, 2006. С. 144–148.
8. *Тусупбаев Н. К., Бектурганов Н. С., Семушкина Л. В. и др.* Усовершенствование технологии флотационного обогащения тонковкрапленных полиметаллических руд с применением модифицированных реагентов // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного сырья. Плаксинские чтения-2014 : материалы междунар. совещ. Алматы, 16–19 сентября 2014. С. 242–244.
9. *Калугин С. Н., Шильдебаева Ж., Маметжанова М. и др.* Разработка технологии получения оксана-3 – флотореагента для процессов флотации углерод-минерального сырья Казахстана // Вестн. КазНУ. Сер. химическая. 2014. № 4. С. 10–15.



10. *Бектурганов Н. С., Тусупбаев Н. К., Семушкина Л. В. и др.* Способ переработки полиметаллической медно-свинцово-цинковой руды. А. с. № 59846. Астана. 06.03.2008.
11. *Бойко Г. И., Любченко Н. П., Маймаков Т. П. и др.* Синтетические депрессанты на основе производных 4-тетрагидропиранолов // I Междунар. конф. Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. М., 2009. С. 100–103.
12. *Митрофанова А. А., Исенова Г. Д., Ефремов С. А. и др.* Влияние ростостимулирующих композиций оксанового ряда на рост и развитие пшеницы // Вестн. КазННТУ. 2014. № 5. С. 302–305.
13. *Nurzhanova A., Kulakow P., Rubin R. et al.* Obsolete pesticides pollution and phytoremediation of contaminated soil in Kazakhstan // Application of phytotechnologies for cleanup of industrial, agri-cultural and wastewater contamination / Ed. by P. Kulakow, V. Pidlisnyuk. – London : Springer, 2010. P. 87–106.
14. *Нуржанова А. А., Рахимбаев И. Р., Жамбакин К. Ж. и др.* Способ фиторемедиации почвы. А. с. № 61698. Астана. 06.10.2008.
15. *Калугин С. Н., Нуржанова А. А., Байжуманова Р. А. и др.* Индуцированная фиторемедиация загрязненных пестицидами почв с помощью производных оксана // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15, № 3 (4). С. 1306–1310.

*Кистаубаева А. С.*, и.о. доцента, кандидат биологических наук, РГП на ПХВ  
«Казахский Национальный университет им. аль-Фараби»  
*Савицкая И. С.*, и.о. профессора, доктор биологических наук, факультет биологии и  
биотехнологии  
*Абдулжанова М. А.*, специалист, магистр биологических наук, кафедра  
биотехнологии

## **ПРОДУКТИВНОСТЬ ЦЫПЛЯТ-БРОЙЛЕРОВ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ КОРМОВЫХ ДОБАВОК СУБАЦИЛ-1 И СУБАЦИЛ-2**

Одной из важных проблем производства пробиотиков является разработка безотходных технологий, в частности, использование фугатов микробных культур. В традиционных технологиях они подлежат утилизации и после интенсивной термообработки выливаются в канализацию. В фугатах, как правило, не содержатся бактерии, но присутствуют продукты их метаболизма и биосинтеза, которые могут оказывать лечебно-профилактический и ростостимулирующий эффект. Вышеизложенное свидетельствует об актуальности разработки безотходной технологии получения кормовых пробиотиков на выращенных глубинным способом бактериях рода *Bacillus* и их метаболитов. В Казахском Национальном университете им. аль-Фараби, на кафедре биотехнологии факультета биологии и биотехнологии были получены экспериментальные образцы пробиотических кормовых добавок – СУБАЦИЛ. СУБАЦИЛ-1 – в виде лиофилизированной биомассы *Bacillus subtilis* P-2, содержащей  $9 \cdot 10^{12}$  спор в 1 г. СУБАЦИЛ-2 – комбинированный кормовой пробиотик, включающий метаболиты *Bacillus subtilis* P-2, иммобилизованные на подсолнечном шроте с добавлением гидролизата соевой муки. В ходе исследования было изучено влияние кормовых добавок СУБАЦИЛ-1 и СУБАЦИЛ-2 при выращивании цыплят-бройлеров по следующим показателям: изменение живой массы, среднесуточный прирост и сохранность птицы. Добавление в корма для бройлеров СУБАЦИЛ-1 повышает мясную продуктивность птицы на 11 %, СУБАЦИЛ-2 – на 9 %. Использование новых добавок в течение всего периода выращивания сопровождается повышением среднесуточных приростов. При применении СУБАЦИЛА-1 среднесуточный прирост на 9,7 % больше, чем в контрольной группе и на 2,4 % при использовании СУБАЦИЛА-2. Введение этих добавок позволяет добиться 90 % (СУБАЦИЛ-1) и 85 % (СУБАЦИЛ-2) сохранности поголовья. Наибольший индекс эффективности составил 214,94.

**Ключевые слова:** кормовая добавка, *Bacillus subtilis* P-2, фугат, СУБАЦИЛ.

Профилактика желудочно-кишечных заболеваний сельскохозяйственной птицы, а особенно ее молодняка, в настоящее время является неотъемлемым мероприятием в организации любого рентабельного птицеводческого хозяйства.

Традиционное применение антибиотиков и химических препаратов для ее коррекции и лечения желудочно-кишечных заболеваний ведет к появлению и накоплению в продукции птицеводства лекарственно-устойчивых штаммов возбудителей кишечных инфекций [1–3]. Наиболее реальной заменой кормовым антибиотикам считаются спорогенные пробиотики, обладающие сопоставимыми и доказанными результатами экономической эффективности и

к тому же не представляющие никакой опасности для человека и окружающей среды. Современным направлением в их создании является применение бактерий рода *Bacillus*. Бактерии рода *Bacillus* обладают высокой антимикробной активностью, а также высоким уровнем продукции ферментов [4–6]. В связи с этим представляются перспективными исследования, направленные на разработку пробиотико-ферментативных микробных кормовых добавок, которые позволяют повысить питательность и усвояемость корма и, соответственно, увеличить индекс продуктивности. Еще одной из важных проблем производства пробиотиков является использование фугатов микробных культур. В традиционных технологиях они подлежат утилизации [7]. Фильтрат – побочный продукт производства бактериальных препаратов или концентратов [8–10]. В фугатах, как правило, не содержатся бактерии, но присутствуют продукты их метаболизма и биосинтеза, которые могут оказывать лечебно-профилактический и ростостимулирующий эффект. Вышеизложенное свидетельствует об актуальности разработки безотходной технологии получения кормовых пробиотиков на выращенных глубинным способом бактериях рода *Bacillus* и их метаболитов.

### Методы и материалы

**Объект исследования.** Культура и фугат штамма *Bacillus subtilis* P-2; пробиотические кормовые добавки СУБАЦИЛ-1 и СУБАЦИЛ-2.

#### Методы исследования

В Казахском Национальном университете им. аль-Фараби на кафедре биотехнологии факультета биологии и биотехнологии были получены экспериментальные образцы пробиотических кормовых добавок – СУБАЦИЛ. СУБАЦИЛ-1 – в виде лиофилизированной биомассы *Bacillus subtilis* P-2, содержащей  $9 \cdot 10^{12}$  спор в 1 г.

СУБАЦИЛ-2 – комбинированный кормовой пробиотик, включающий метаболиты *Bacillus subtilis* P-2, иммобилизованные на подсолнечном шроте с добавлением гидролизата соевой муки. Опыты проводили на цыплятах-бройлерах кросса «Смена-7» с суточного до 41-дневного возраста в экспериментальном птичнике.

Подопытные группы (контрольная и опытная) цыплят-бройлеров были сформированы в суточном возрасте, согласно схеме опыта по принципу аналогов по 20 голов в каждой.

Каждому цыпленку был присвоен индивидуальный номер меченьем крыловыми кольцами. Цыплята всех групп содержались напольно по секциям. Условия содержания, параметры микроклимата, фронт кормления и поения, режим освещения, плотность посадки цыплят всех групп были одинаковыми.

Исследуемые показатели:

1. Живая масса цыплят. С целью контроля возрастной динамики изменений живой массы цыплят, среднесуточного и относительного прироста и однородности проводили индивидуальное взвешивание всего поголовья еженедельно в одно время суток до кормления.

По данным индивидуальных взвешиваний определяли однородность птицы по живой массе (рассчитывали среднюю живую массу всего поголовья, определяли количество особей в процентах от числа всего поголовья в группе, имеющих живую массу в пределах  $\pm 10\%$  от среднего значения по всему поголовью) (формула 1):

$$K_0 = \frac{(n_1 - n_2) \cdot 100}{n_1}, \quad (1)$$

где  $K_0$  – коэффициент однородности (%);  $n_1$ , – число наблюдений (количество голов);  $n_2$  – число наблюдений, индивидуальные значения которых отклоняются более чем на  $\pm 10\%$  от среднего арифметического значения.

2. Скорость роста цыплят (среднесуточный прирост). Скорость определяли по абсолютному приросту живой массы цыплят, рассчитанному по формуле 2:

$$U = U_1 - U_2, \quad (2)$$

где  $U_1$  – масса в начале периода выращивания, г;  $U_2$  – масса в конце выращивания, г.

Среднесуточный прирост массы цыплят рассчитывали по формуле 3:

$$\frac{U}{t} = \frac{U_1}{t_1} - \frac{U_2}{t_2}, \quad (3)$$

где  $U/t$  – среднесуточный абсолютный прирост, г · сут<sup>-1</sup>;  $t_1$  – возраст в начале периода выращивания, сут;  $t_2$  – возраст в конце периода выращивания, сут.

3. Сохранность бройлеров, %. Рассчитывали на основании ежедневного учета числа павших цыплят. Сохранность поголовья осуществляли ежедневно с учетом причины падежа. Затраты корма по периодам выращивания путем учета заданного корма и его остатков за соответствующий период.

4. Потребление и расход корма, кг на 1 кг прироста.

5. Индекс эффективности выращивания бройлеров по формуле 4:

$$\text{ИЭВБ} = \frac{\text{живая масса(г)} \times \text{сохранность (\%)}}{\text{срок выращивания (сутки)} \times \text{расход корма на 1 кг прироста (кг)}} \div 10. \quad (4)$$

Данные экспериментов обрабатывались с помощью прикладной программы «Statistics for Windows, v 5.0» и «BIOSTAT», «Microsoft Excel for Windows 2007», табличный процессор Excel 7.0. Вычисляли среднее значение, меридиану, стандартное отклонение, стандартную ошибку среднего значения и др.

### Результаты и их обсуждение

Пробиотические кормовые добавки СУБАЦИЛ-1 и СУБАЦИЛ-2 оказывают положительное влияние на микробиоценоз, стимулируя рост лактобацилл и целлюлозолитических бактерий в кишечнике цыплят-бройлеров на фоне элиминации условно-патогенных и патогенных энтеробактерий.

Применение СУБАЦИЛ-1 в условиях экспериментальной сальмонеллезной инфекции повышает уровень колонизационной резистентности кишечника, о чем свидетельствует 85 % снижения случаев выделения патогена из поступившего на исследование материала.

В ходе исследования было изучено влияние кормовых добавок СУБАЦИЛ-1 и СУБАЦИЛ-2 при выращивании цыплят-бройлеров по следующим показателям: изменение живой массы, среднесуточный прирост и сохранность птицы (табл. 1).

Схема поискового опыта

Группа	Кол-во цыплят	Дозы	Испытуемые факторы
Контрольная	20	Нет данных	Основной рацион; пробиотики не использовались
Опытная 1	20	1 г на 30 л воды	Основной рацион; СУБАЦИЛ-1
Опытная 2	20	1 г на 1 кг сухого корма	Основной рацион; СУБАЦИЛ-2
Опытная 3	20	1 г на 1 кг сухого корма	Основной рацион; пробиотический препарат «Биоспорин»
Опытная 4	20	5 мл на 10 л воды в течение пяти дней	Основной рацион; антибиотик «Энроксил 10 %»

Работа проведена на цыплятах-бройлерах кросса «Смена-7». Технологические параметры кормления и содержания цыплят соответствовали общепринятым рекомендациям в этой отрасли. Опытная и контрольная группы включали по 20 цыплят-бройлеров.

Каждый опыт продолжался в течение технологического цикла выращивания (41 день).

Основным показателем, характеризующим мясную продуктивность птицы, является динамика живой массы за технологический период выращивания.

Живая масса – это основной признак, по которому определяют количество мяса у птицы любого возраста [11]. Живую массу устанавливают путем взвешивания. Взвешивали цыплят-бройлеров утром, до кормления. Контрольное определение массы проводили еженедельно. В результате проведенных исследований установлено позитивное влияние препарата на интенсивность роста цыплят (табл. 2).

Таблица 2

Изменение живой массы цыплят-бройлеров в процессе роста

Возраст бройлеров, дни	Живая масса, г				
	Контрольная группа	СУБАЦИЛ-1	СУБАЦИЛ-2	Биоспорин	Энроксил 10 %
1	36,0±0,2	36,0±0,3	36,0±0,3	36,0±0,4	36,0±0,3
7	125,5±4,0	128,7±32,8	131,4±19,6	128,5±23,7	121,5±22,8
14	288,9±6,5	289,5±21,4	302,7±29,5	288,9±7,5	278,5±23,3
21	589,8±43,0	603,3±11,4	627,6±20,8	597,6±22,3	591,3±14,5
28	901,8±41,7	923,0±16,0	941,2±34,0	899,5±11,5	901,4±14,4
35	1270,3±53,6	1342,7±21,2	1356,0±41,2	1268,0±44,2	1281,7±23,8
41	1705,3±7,2	1880,6±87,9	1850,8±89,9	1799,7±86,1	1712,6±76,4

Полученные данные показали, что цыплята опытной группы при введении препарата СУБАЦИЛ-1 отличались большей скоростью роста по сравнению с цыплятами-аналогами контрольной группы.

В период с 1-го по 7-й день опыта увеличение средней живой массы цыплят опытной группы по сравнению с контрольной группой было больше на 2,4 %. С 7-го по 14-й день опыта средняя масса цыплят выросла в опытной группе на 0,3 %. На третьей неделе опыта средняя масса бройлеров возросла на 2,3 %. Далее с 21-го по 28-й день – на 2,4 %. В

следующий период (28–35-й дни) – на 5,7 %. В заключительный период (35–41-й дни) – на 10,7 %.

Таким образом, максимальный прирост живой массы у цыплят, получавших кормовую добавку СУБАЦИЛ-1, относительно контроля приходится на заключительные недели выращивания (10,7 %).

Для пробиотической добавки СУБАЦИЛ-2 максимальный прирост живой массы составил 8,5 %, для Биоспорина – 5,5 % и антибиотика «Энроксил 10 %» – 0,4 %.

По полученным результатам можно сделать вывод, что пробиотические препараты оказывают позитивное влияние на прирост живой массы. Наиболее эффективным препаратом является СУБАЦИЛ-1. «Энроксил 10 %» практически не оказывает влияния на прирост живой массы, о чем свидетельствуют полученные результаты (0,4 %).

Еще одним немаловажным показателем эффективности кормовых добавок является среднесуточный прирост цыплят-бройлеров. В табл. 3 приведены данные расчета скорости роста цыплят в опытных и контрольной группах.

Таблица 3

Динамика среднесуточного прироста цыплят-бройлеров

Возраст бройлеров, дни	Среднесуточный прирост, г				
	Контрольная группа	СУБАЦИЛ-1	СУБАЦИЛ-2	Биоспорин	Энроксил 10 %
1–7	17,5±0,5	15,2±0,4	14,2±0,5	13,6±0,6	13,8±0,4
7–14	28,9±0,5	28,6±0,5	23,6±0,6	22,5±0,2	21,5±0,3
14–21	49,9±0,4	49,8±0,4	44,9±0,3	46,8±0,1	45,1±0,4
21–28	51,2±0,6	47,8±0,3	47,4±0,8	48,1±0,8	44,5±0,5
28–35	57,0±2,03	60,1±2,2	54,4±2,2	57,2±2,0	54,3±2,1
35–41	76,5±1,4	88,2±1,7	81,3±1,4	84,6±1,4	72,7±1,8
1–41	41,5±1,6	45,0±1,4	42,1±1,9	41,1±1,4	41,0±1,1

Как видно из табл. 3 динамика скорости роста цыплят соответствовала увеличению их массы.

За весь период опыта (с 1-го по 41-й день) скорость роста цыплят-бройлеров, получавших СУБАЦИЛ-1, на 9,7 % превысила показатели контрольной группы, а СУБАЦИЛ-2 – на 2,4 %, Биоспорин – на 1,8 %.

Сохранность определяли ежедневным подсчетом погибших цыплят. Данные о сохранности цыплят-бройлеров за опытный период представлены в табл. 4.

Таблица 4

Сохранность цыплят-бройлеров за опытный период

Показатель	Контрольная группа		СУБАЦИЛ-1		СУБАЦИЛ-2		Биоспорин		Энроксил 10 %		
	Голов	%	Голов	%	Голов	%	Голов	%	Голов	%	
Сохранность в неделях	1	19	95	19	95	20	100	20	100	20	100
	2	19	95	19	95	19	95	20	100	19	95
	3	18	90	19	95	19	95	19	95	19	95
	4	17	90	19	95	19	95	18	90	18	90
	5	17	85	18	90	18	90	17	85	17	85
	6	16	85	18	90	18	90	16	80	16	80
	7	14	70	18	90	17	85	16	80	15	75

Сохранность цыплят, получавших только корм и воду, составляет 70 %. Анализируя полученные результаты, можно сказать, что в целом за технологический цикл сохранность

бройлеров после применения испытуемых препаратов составила 90 % (СУБАЦИЛ-1) и 85 % (СУБАЦИЛ-2). В группах сравнения использование Биоспорина и «Энроксил 10%» приводило к повышению сохранности до 80 и 75 % соответственно.

По полученным данным рассчитали индекс эффективности выращивания цыплят-бройлеров (табл. 5).

Таблица 5

Индекс эффективности выращивания бройлеров

Варианты	Живая масса, г	Сохранность, %	Срок выращивания, сутки	Расход корма на 1 кг прироста, кг	Индекс эффективности
Контроль	1705,3±87,2	70	41	1,96	159,13
СУБАЦИЛ-1	1880,6±87,9	90	41	1,92	214,94
СУБАЦИЛ-2	1850,8±89,9	85	41	1,88	204,00
Биоспорин	1799,7±86,1	80	41	1,95	180,01
Энроксил 10 %	1712,6±76,4	75	41	1,98	168,71

Наибольший индекс эффективности в группе получавших кормовую добавку СУБАЦИЛ-1, что составляет 214,94.

Таким образом, добавление в корма для бройлеров СУБАЦИЛ-1 повышает мясную продуктивность птицы на 11 %, СУБАЦИЛ-2 – на 9 %. Использование новых добавок в течение всего периода выращивания сопровождается повышением среднесуточных приростов. При применении СУБАЦИЛА-1 среднесуточный прирост на 9,7 % больше, чем в контрольной группе и на 2,4 % при использовании СУБАЦИЛА-2. Введение этих добавок позволяет добиться 90 % (СУБАЦИЛ-1) и 85 % (СУБАЦИЛ-2) сохранности поголовья.

#### Выводы

Добавление в корма для бройлеров СУБАЦИЛ-1 повышает мясную продуктивность птицы на 11 %, СУБАЦИЛ-2 – на 9 %. Использование новых добавок в течение всего периода выращивания сопровождается повышением среднесуточных приростов. При применении СУБАЦИЛА-1 среднесуточный прирост на 9,7 % больше, чем в контрольной группе и на 2,4 % при использовании СУБАЦИЛА-2. Введение этих добавок позволяет добиться 90 % (СУБАЦИЛ-1) и 85 % (СУБАЦИЛ-2) сохранности поголовья. Наибольший индекс эффективности составил 214,94.

#### Список литературы

1. Ricca E., Henriques A. O. and Cutting S. M. Eds EU regulations on bacillary probiotics for animal feeds // Bacterial Spore Formers: Probiotics and Emerging Applications. Horizon Bioscience. Norfolk, 2004. P. 221–227.
2. Hume M. E. Historic perspective: Prebiotics, probiotics, and other alternatives to antibiotics // Poult. Sci. 2011. Vol. 90. P. 2663–2669.
3. Смирнов В. В., Подгорский В. С., Коваленко Н. К. Пробиотики на основе живых культур микроорганизмов // Микробиол. журн. 2002. Т. 64, № 4. С. 27–34.
4. Тохтиев А. Г. Эффективность воздействия пробиотического препарата на основе соевого молока в сочетании с добавками пектиновых веществ на продуктивность и

- мясные качества цыплят-бройлеров : автореф. дис. ... канд. с-х. наук. Владикавказ, 2005. С. 25.
5. *Осипова И. Г., Сорокулова И. Б.* Безопасность споровых пробиотиков: современные аспекты // Пробиотики, пребиотики, синбиотики и функциональные продукты питания. Фундаментальные и клинические аспекты : тезисы междунар. конгресса. СПб. 2007. С. 59.
  6. *Осадчая А. И., Кудрявцев В. А., Сафронова О. А. и др.* Влияние источников питания на синтез экзополисахаридов и аминокислот штаммами *Bacillus subtilis* // Микробиол. журн. (Киев). 2009. № 5. С. 56–63.
  7. *Смирнов В. В., Сорокулова И. Б., Пинчук И. В.* Бактерии рода *Bacillus* – перспективный источник биологически активных веществ // Микробиол. журн. 2001. Т. 63, № 1. С. 72–77.
  8. *Ochoa-Solano J., Olmos-Sot.* The functional property of *Bacillus* for animal feeds // Food Microbiol. 2006. Vol. 23. – P. 519–525.
  9. *Бондаренко В. М.* Метаболитные пробиотики: механизмы терапевтического эффекта при микроэкологических нарушениях // Consilium medicum. 2005. № 1. С. 36–45.
  10. *Rajput I. R. and W. F. Li.* Potential role of probiotics in mechanism of intestinal immunity // Pak. Vet. J. 2012. Vol. 32. P. 303–308.
  11. *Klose V.* Characterization of bacteria of the intestinal chicken microenvironment // Book of abstracts XXII World's poultry congress. 2004. P. 731.



*Кульжумиева А. А.*, кандидат физико-математических наук  
*Кузьмичева А. Е.*, профессор, кандидат физико-математических наук,  
Западно-Казахстанский государственный университет им. М. Утемисова  
*Искалиева А. У.*, магистр, университет им. Казимира Великого  
*Жусупкалиева Г. К.*, кандидат педагогических наук, доцент  
*Fabisiak K.*, профессор, университет им. Казимира Великого

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ СОЗДАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ

*Представлены результаты исследования характеристик поликристаллических алмазных пленок, синтезированных методом химического осаждения нитью накаливания.*

*Стремительно растущие требования к охране окружающей среды вызывают необходимость поиска чувствительных материалов-сенсоров для создания аналитических приборов, способных точно определять концентрацию вредных или любых других элементов и веществ.*

**Ключевые слова:** алмазная пленка, хемосенсор, биосенсор, метод химического осаждения паров CVD нити накаливания.

Развитие и достижения в области сенсоров зависят от постоянного поиска оптимальных материалов преобразователя, который позволяет быстро, чувствительно и селективно обнаружить и перевести сигнал. Привлекательным материалом для использования его в качестве преобразователя является алмаз, который совместим с процессами, протекающими в микроэлектронике, и не разрушается в электролитах даже при достаточно высоком напряжении.

Во многих отраслях промышленности, в том числе в микроэлектронной, находят широкое применение получаемые методом химического осаждения пленки, которые являются поликристаллическими. Они обладают высокой плотностью, твердостью и химической инертностью, т. е. необходимыми свойствами для разрабатываемых сенсоров. Но электрические и оптические свойства синтетических алмазных пленок зависят от условий их приготовления. Поликристаллические пленки могут содержать различные дефекты, которые возникают в процессе осаждения. Поэтому необходимо установление связей между условиями получения алмазных пленок и их структурными и электрическими свойствами. Соответствующие исследования в настоящее время проводятся различными учеными в ряде научных лабораторий.

Высокая твердость и химическая стойкость, характерные для объемных алмазов, могут быть достигнуты и в алмазных пленках, полученных соответствующими методами. Но их теплопроводность, электропроводность, оптическая прозрачность в настоящее время не достигают значений, характерных для кристаллов алмаза. Поэтому исследованию алмазных пленок, изучению зависимости их свойств от условий образования пленки уделяется большое внимание. При синтезе алмазных пленок важна оптимизация параметров управления, таких как продолжительность рабочего давления газа, его состава, расхода и

температуры подложек. Характеристики получаемых пленок зависят от параметров процесса осаждения: от состава и давления газа, температуры подложки, энергии налетающих ионов и др. Присутствие в газовой фазе водорода способствует образованию структур, которые могут быть обнаружены с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния.

В соответствии с общей целью нами проводилось:

- определение критических параметров и требований к алмазной пленке относительно применимости водорода для создания электродов и датчиков;
- определение технологических условий в подготовке подложек для процесса роста алмазных пленок, обладающих необходимыми физическими и электрохимическими свойствами;
- определение технологических параметров алмазного роста на различных подложках.

При проведении исследований использованы экспериментальные методы, принятые в данной области научно-исследовательских работ.

По результатам исследования структурных характеристик алмазных пленок получено [1], что соотношение  $rN/rD$  равняется примерно 50 для алмазного монокристалла и кристалла графита. В случае CVD алмазных пленок это значение может быть равным примерно 233 [2], которое мы использовали для оценки  $\Phi_N$ . Результаты собраны в таблице.

Параметры линии комбинационного рассеяния алмаза в зависимости от условий осаждения

Давление газа, мбар	Положение линий Рамана в алмазе	Рамановские линии алмаза на FWHM (см-1)	Объемные доли аморфной углеродной фазы, $\Phi_N$
20	1 332.9	14.2	0.088
40	1 333.1	12.3	0.062
50	1 332.8	10.4	0.036
60	1 332.6	9.5	0.029
70	1 332.5	7.2	0.014
80	1 332.6	6.85	0.009
100	1 332.3	7.35	0.025
120	1 332.4	10.6	0.036

Графит как фаза является парамагнитным [3], и большинство точечных дефектов в алмазной фазе являются также парамагнитными. Такие дефекты могут быть обнаружены методом ЭПР-спектроскопии.

Примеры ЭПР-спектров CVD-пленки алмаза показаны на рис. 1. Все записанные сигналы ЭПР показывают симметричный резонанс, форма линии с пик-пик  $DH_{pp}$  шириной в диапазоне 0.3–1.2 мТ, в зависимости от качества пленки. Расчет спиновых плотностей для алмазных пленок, осажденных при различных давлениях, показан на рис. 2. В общем, ЭПР-сигналы, записанные для природных и синтетических алмазных образцов, имеют  $g$ -фактор, равный 2.0023–2.0027, и значения  $DH_{pp}$  0.3–0.6 мТ.

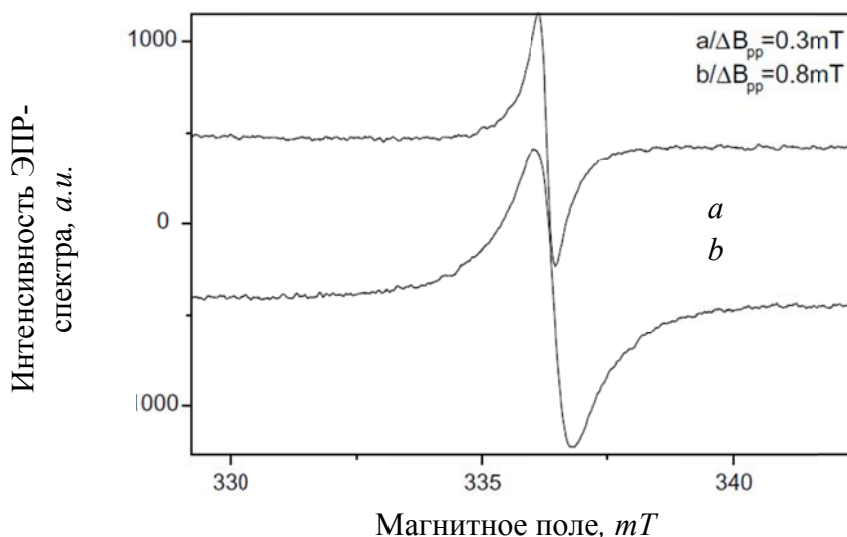


Рис. 1. ЭПР-спектры осажденных алмазных пленок: *a* – 20 мбар; *b* – 80 мбар

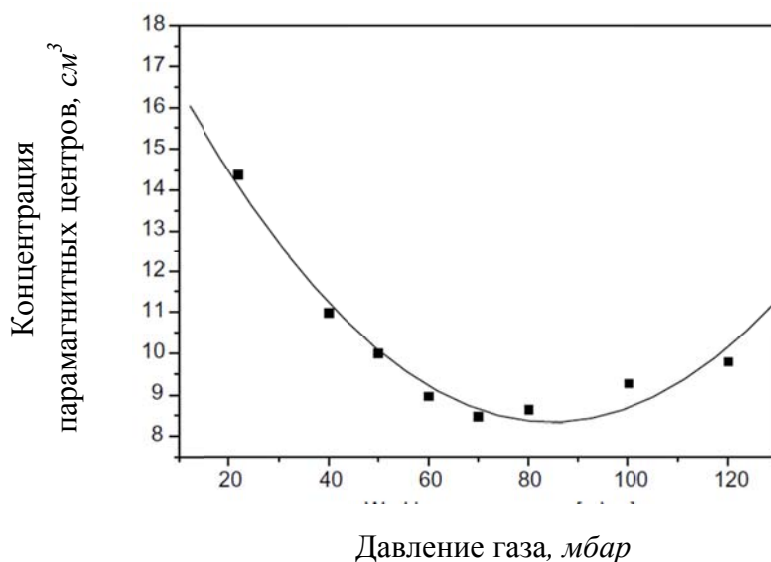


Рис. 2. Зависимость концентрации парамагнитных центров от давления технологического газа при синтезе

Наиболее важным результатом этого исследования является то, что методом синтеза HF CVD получены алмазные пленки различной морфологии, качество которых сильно зависит от давления газов при осаждении, даже если отношение  $\text{CH}_4$  к  $\text{H}_2$  поддерживалось постоянным. В процессе роста пленки существует конкуренция между скоростью роста алмаза и графита. Скорость роста алмаза преобладает за счет более высокой скорости травления графита атомарным водородом. Поток атомарного водорода достигает подложки быстрее при более низких давлениях в связи с большей длиной свободного пробега. Это приводит к более высокой скорости травления как алмаза, так и графитовых фаз. Возрастание скорости травления ведет к росту плотности дефектов и вызывает деградации качества алмаза.

На рис. 3 приведена полученная нами зависимость концентрации парамагнитных центров аморфного углерода от объемной доли  $\Phi_N$ .

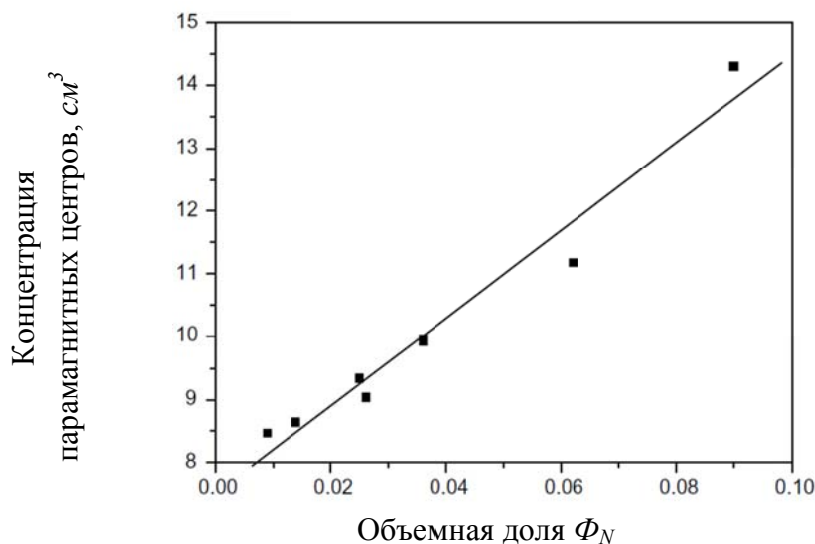


Рис. 3. Зависимость концентрации парамагнитных центров аморфного углерода от объемной доли  $\Phi_N$

Полученные выше результаты позволяют предположить, что алмаз, выращенный при низких давлениях, содержит больше дефектов из-за атомного травления, что приводит к неполному разрастанию кристаллов алмаза [4].

Проводятся также исследования температурной зависимости сопротивления и механизма проводимости в нелегированных пленках.

#### Список литературы

1. Wada N., Gaczi P. J., Solin S. A. Diamond-like' 3-fold Coordinated Amorphous Carbon // J. Non-Cryst Solids. 1980. № 35. 543 p.
2. Vorliceck Y., Rosa J., Vanecek M., et al. // Diamond Relat Mater. – 1997. № 6. 704 p.
3. Fabisiak K., Stumm-Maar M., Blank E. // Diamond Relat Mater. – 1993. № 2. 722 p.
4. Buckley R. G., Moustakas T. D. et al. Characterization of filament – assisted chemical vapor deposition diamond films using Raman spectroscopy // J. Appl. Phys. 1989. № 66 (8). 3595 p.

*Молдабаев С. К.*, профессор кафедры открытых горных работ,  
доктор технических наук

*Султанбекова Ж. Ж.*, доцент кафедры управления проектами,  
кандидат технических наук

*Елдос А.*, докторант кафедры открытых горных работ,  
магистр технических наук

Казахский Национальный исследовательский  
технический университет им. К. И. Сатпаева

## **ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОЩНЫХ ЭКСКАВАТОРНО-АВТОМОБИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ГЛУБОКИХ КАРЬЕРАХ**

*В статье рассматривается создание динамической модели карьера при новом порядке формирования рабочих зон относительно поэтапных контуров его бортов, обеспечивающего эффективное использование мощных экскаваторно-автомобильных комплексов до больших глубин с минимальными текущими и конечными объемами вскрышных работ. Отработка высоких уступов ведется поперечными панелями с двух уровней стояния экскаватора при формировании фронта работ уступов рабочей зоны перпендикулярно фронту работ уступов крутого рабочего борта. Эффективное использование комбинированных видов транспорта достигается при реализации новых конструкций безэкскаваторного перегрузочного пункта и ленточно-тележечного крутонаклонного конвейера трубчатого типа. Безэкскаваторный перегрузочный пункт глубокого карьера с защитным устройством при комбинированном автомобильно-железнодорожном транспорте отличается сооружением путепроводов для въезда автосамосвалов на верхнюю разгрузочную площадку, на которой рядом с бункером создается также аккумулирующая насыпь из пород горной массы. Надежное бесперебойное его функционирование достигается при применении специального ленточного столпитателя. Предлагаемая конструкция крутонаклонного конвейера позволяет исключить дробление горной массы в карьере и расширит границы применения циклично-поточной технологии (ЦПТ) как на рудных, так и на угольных карьерах.*

**Ключевые слова:** глубокие карьеры, строительство и реконструкция карьеров, перегрузочные устройства, комбинированные автомобильно-железнодорожный и автомобильно-конвейерный транспорт, питатели.

Реализация новых технологий горных работ при проектировании и эксплуатации карьеров намного упрощается через создание динамических моделей с использованием интегрированных горно-геологических информационных комплексов [1, 2]. Впервые на каркасной модели Ломоносовского месторождения железных руд исследуется возможность реализации двух новых технологий: отработки высоких уступов поперечными панелями с двух уровней стояния экскаватора и формирования фронта работ уступов рабочей зоны перпендикулярно фронту работ крутого рабочего борта [3, 4] – на крутопадающих месторождениях округлой (овальной формы) при их совмещении на 3D моделях. Высота уступа принята равной 30 м при их отработке с двух уровней стояния экскаватора. Поэтому

обрабатываемая высота уступа не превышает 15 м, как и по традиционной технологии. Поэтапный контур карьера (рабочий борт) имеет крутой наклон. Между высокими уступами оставляют только транспортные бермы. Рабочая зона первоначально из одного-двух, а затем трех уступов перемещается по периметру крутого рабочего борта. При таком развитии рабочей зоны в границах крутого рабочего борта экскаваторы эксплуатируются на широких площадках, равных ширине поперечной панели. Ширина и длина панелей зависит от обеспеченности экскаватора готовыми к выемке запасами и изменяется от 70 до 120–200 м. Направление развала взрывааемых блоков направлено не перпендикулярно рабочему борту, а вдоль его, что значительно уменьшает подвалку откосов нижележащих уступов.

Для отработки верхних частей уступов предусматривается сооружение временных съездов от горизонта расположения транспортной бермы с подъемом до промежуточного горизонта. После отработки верхней части уступа экскаватор спускается по этому съезду и приступает к отработке нижней части, ликвидируя временный съезд. При апробации новых технологий в динамической модели карьера до сдачи карьера в эксплуатацию и полного развития горных работ показано его положение при одновременной отработке экскаваторами поначалу верхних частей уступов, а потом нижних частей (рис. 1–3).

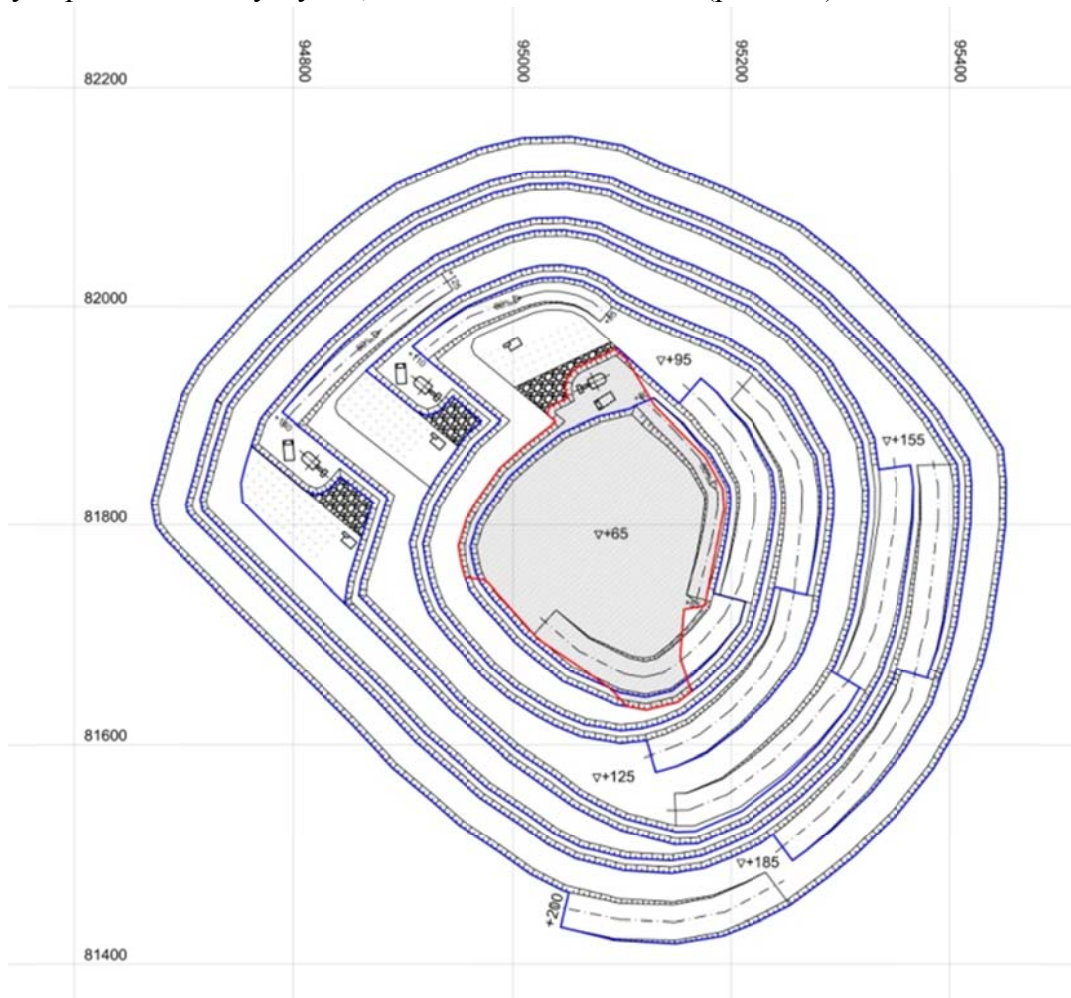


Рис. 1. Контур карьера к моменту завершения его строительства при отработке экскаваторами верхних частей уступов по новым технологиям

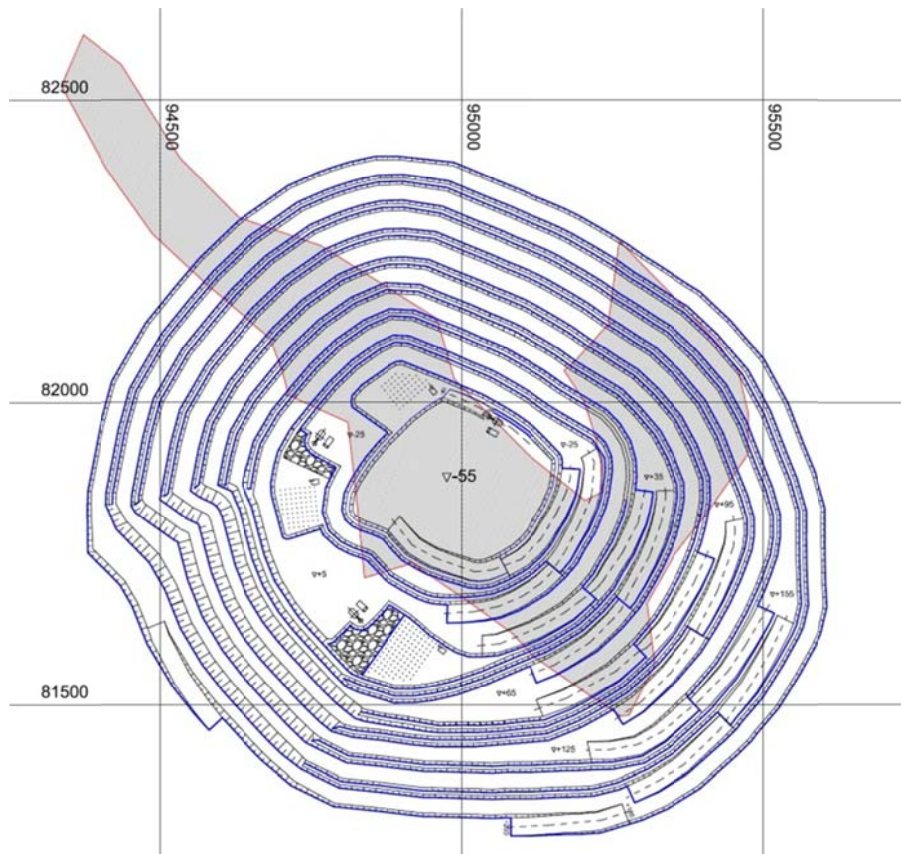


Рис. 2. Контур карьера к моменту завершения его строительства при отработке экскаваторами нижних частей уступов по новым технологиям

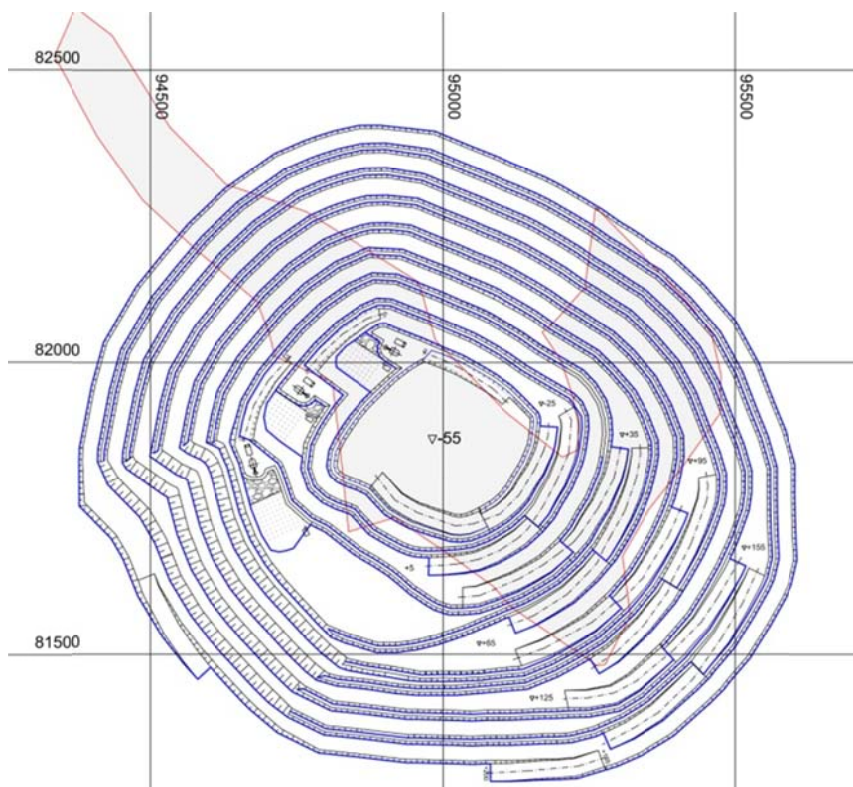


Рис. 3. Контур карьера к моменту освоения производственной мощности при отработке экскаваторами верхних частей уступов по новым технологиям

К моменту окончания строительства Ломоносовского карьера по предлагаемой технологии горных работ можно уменьшить объем горно-строительных работ в 2,5 раза (меньше на 38,3 млн м<sup>3</sup>) по сравнению с традиционной технологией. Срок строительства карьера уменьшается на 3,8 года (с 6,3 до 2,5 лет). В период освоения производственной мощности объем эксплуатационных вскрышных работ снижается почти в 2 раза (меньше на 98,5 млн м<sup>3</sup>). Срок освоения производственной мощности сокращается на 3,3 года (с 7,9 до 4,6 лет). Таким образом, в условиях значительной мощности наносов (100–130 м) можно интенсифицировать строительство карьеров при разработке новых месторождений.

При разработке программ выхода предприятий из кризиса возникают значительные трудности, связанные с отсутствием общепринятых технологических решений по ликвидации отставания вскрышных работ на карьерах. Это является одной из причин сдерживания инвестиций в развитие горных работ на эксплуатируемых карьерах, в особенности при значительном отставании вскрышных работ.

Из-за имеющего место на большинстве карьеров отставания вскрышных работ переход на отработку высоких уступов поперечными панелями с двух уровней стояния экскаватора на первый взгляд выглядит неосуществимым, в особенности при узких рабочих площадках в нижней части вскрышной зоны. Поэтому нами предложена технология горных работ [5–7] с формированием фронта работ уступов рабочих зон перпендикулярно фронту работ крутых рабочих бортов (рис. 4) в условиях угольного разреза «Восточный» Экибастузского месторождения.

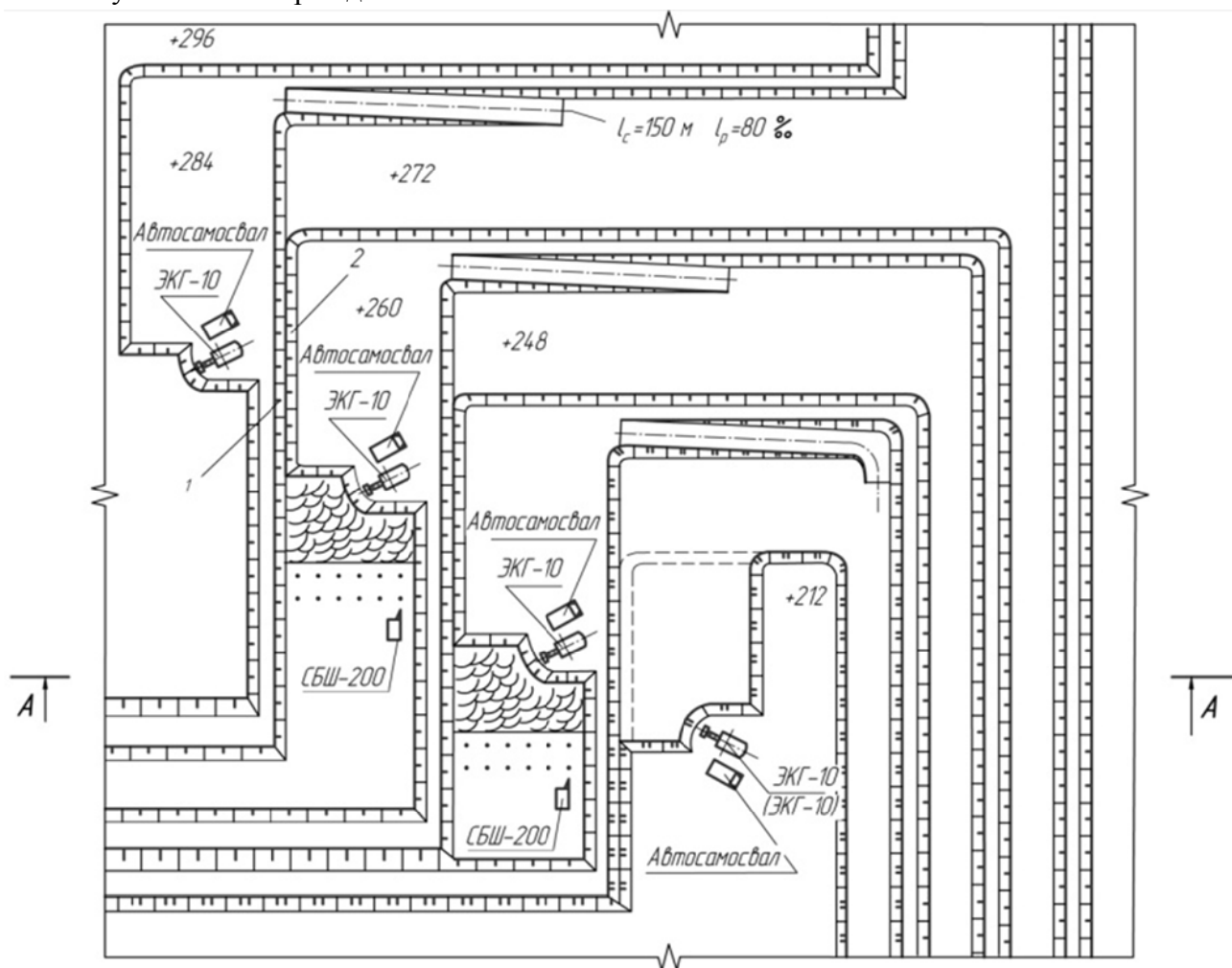


Рис. 4. Фрагмент предлагаемой технологии ликвидации отставания вскрышных работ



На одном из флангов карьерного поля на рабочем борту производится врезка в нижнюю часть вскрышной зоны с формированием фронта работ уступов рабочей зоны перпендикулярно линии простирания угольных пластов. Длина фронта работ уступов рабочей зоны принимается равной ширине широкой панели.

При таком формировании рабочей зоны без снижения достигнутой производительности по углю осуществляется переход на двухуровневую технологию отработки уступов поперечными панелями при существующем состоянии горных работ на разрезе «Восточный». Обеспечением равной длины фронта работ уступов в пределах рабочих зон можно стабилизировать производственную мощность с понижением горных работ при минимальных текущих объемах вскрыши. При равной длине фронта работ всех уступов рабочих зон устраняются затруднения по поддержанию большой производственной мощности карьера до предельных глубин открытой разработки.

Равные грузопотоки на каждом уступе позволят эффективно использовать мощные и однотипные экскаваторно-автомобильные комплексы до больших глубин при меньшем разnose бортов карьера. На крутом рабочем борту оставляются транспортные бермы. Фронт работ уступов рабочих зон ориентируется перпендикулярно направлению подвигания фронта работ уступов рабочего борта, что и обеспечивает равенство их длин. В период перехода на отработку высоких уступов поперечными панелями с двух уровней стояния экскаватора можно уменьшить эксплуатационный коэффициент вскрыши в 1,5–1,7 раза и увеличить подготовленные запасы угля на 25 % [7].

Между зонами применения экскаваторно-железнодорожного и экскаваторно-автомобильных комплексов предусматривается оставление концентрационного горизонта. Он позволит формировать перегрузочный пункт (ПП) для отгрузки части объемов автовскрыши с автомобильного на железнодорожный транспорт (рис. 6). При аварийных и плановых простоях дробильно-конвейерных комплексов временный переход на дополнительное использование комбинированного автомобильно-железнодорожного транспорта повысит вероятность выполнения требуемых текущих объемов выемки вскрышных пород.

Для повышения эффективности эксплуатации ПП разработано устройство, которое включает бункер, установленный в теле нерабочего уступа над железнодорожным путем, подъездные автодороги и верхнюю разгрузочную площадку, и отличается тем, что предварительно над железнодорожным путем устраивают путепроводы для въезда автосамосвалов на верхнюю разгрузочную площадку с обеих сторон с соответствующими подъездными автодорогами и созданием на ней аккумулярующих емкостей из горной массы [8]. На рис. 5 показана схема перегрузочного пункта карьера в плане, а также продольный и поперечный разрезы.

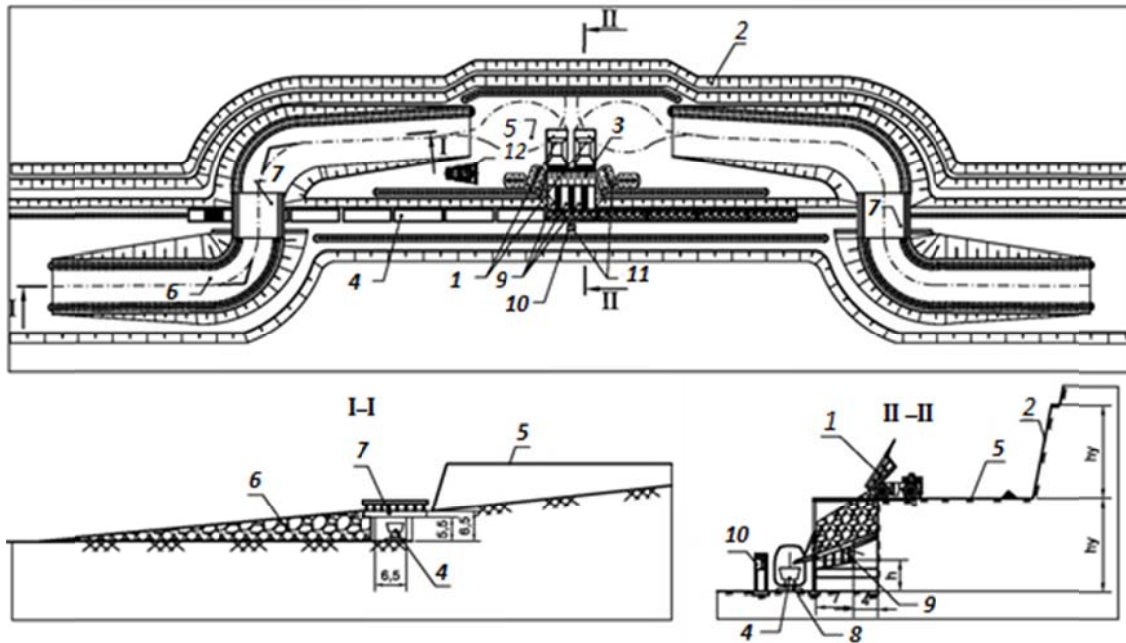


Рис. 5. Схема перегрузочного пункта глубокого карьера: 1 – автосамосвал; 2 – уступ на нерабочем борту карьера; 3 – аккумулярующий бункер; 4 – железнодорожный поезд; 5 – верхняя разгрузочная площадка; 6 – автомобильный съезд; 7 – автомобильный путепровод; 8 – железнодорожный путь; 9 – питатель; 10 – пункт управления загрузкой состава; 11 – аккумулярующая емкость из горной массы; 12 – бульдозер

Предложенная конструкция перегрузочного пункта позволяет получить в совокупности значительную экономию материальных и денежных ресурсов.

Так, при эксплуатации разреза «Восточный» автомобильным транспортом на перегрузочный пункт с тупиковым расположением железнодорожного пути доставляют ежегодно около  $V_a = 5$  млн  $m^3$  вскрышных пород. Уменьшение расстояния перевозки будет произведено за счет строительства путепроводов и составляет  $l_{nn} = 0,3$  км. Себестоимость перевозки автосамосвалами равна  $C_a = 0,040683$  \$/ткм. Тогда уменьшение затрат на перевозку горной массы к бункеру за счет строительства двух путепроводов  $C$  (\$/год) определяется по формуле

$$C = V_a l_{dd} C_a - N_{dd} C_{dd} L = (5 \cdot 0,3 \cdot 0,040683 - 2 \cdot 250 \cdot 0,10437 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3}) 10^6 = 55\ 806 \text{ $/год,}$$

где  $N_{dd} = 2$  – количество путепроводов для въезда на разгрузочную площадку к бункеру, ед.;  $C_{dd} = 0,10437$  – затраты на строительство одного путепровода, \$ тыс.;  $L = 0,1$  – коэффициент окупаемости расходов на строительство путепровода.

Как видно из приведенных расчетов, строительство перегрузочного пункта с применением предложенной конструкции является достаточно эффективным.

С целью предотвращения образования обвалов на вышерасположенных уступах в зоне действия перегрузочных площадок разработано устройство для их защиты, которое может быть реализовано следующим образом (рис. 6) [8].

На площадке карьера 1, которая защищается от падения крупных кусков породы 2, впритык к нижней бровке откоса вышележащего уступа 3 проходят улавливающую канаву 4,

на внешнем борту которой устанавливают металлическую сетку 5, окантованную рамой 6 по всем ее сторонам, которая в нерабочем положении размещается на двух стояках 7 с основами 8, расположенными на некотором расстоянии от откоса вышележащего уступа 3 и возможностью двигаться под действием веса кусков породы 2, которые скатываются сверху и накапливаются в улавливающей канаве 4. После разгрузки металлическая сетка 5 с окантовочной рамой 6 под действием противовеса 9, который соединен с ней металлическими канатами 10, возвращается в начальное положение перпендикулярно к откосу вышерасположенного уступа 3. Перемещение металлической сетки 5 к новому положению на площадке 1 выполняют путем передвижения ее бульдозером или ковшовым погрузчиком за счет двух салазков 11, что соединены между собой металлическими продольными балками 12. По мере накопления крупные куски породы 2 удаляются из улавливающей канавы 4 ковшовым погрузчиком (экскаватором). Для его нормальной работы расстояние  $L$  (м) между двумя стояками 7 должно быть больше, чем ширина ковша погрузчика, а высота  $h$  (м) от поверхности рабочей площадки до металлической сетки 5 с рамой 6 – больше, чем его высота в рабочем состоянии. Общая высота  $H$  (м) стояков 7 рассчитывается конструктивно с возможностью свободного движения металлической сетки 5 с противовесом 9.

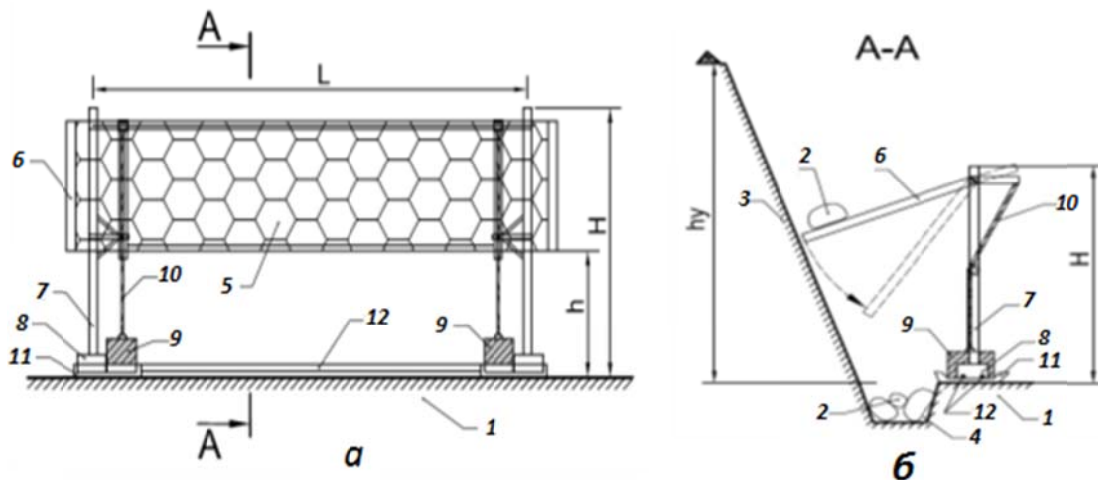


Рис. 6. Схема устройства для защиты площадки перегрузочного пункта от падающих сверху кусков породы (а, б)

Предложенная конструкция для защиты перегрузочной площадки карьера позволяет получить в совокупности значительную экономию материальных и денежных ресурсов. Так, при разработке карьера № 3 ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» автомобильным транспортом в карьере обслуживают 4 перегрузочных пункта, длина каждого составляет по 300 м.

При высоте уступа 15 м площадь укрепления откоса составляет 4 500 м из расчета на один перегрузочный пункт. Себестоимость укрепления кв. м составляет  $C_n = \$ 26,1$ . Тогда уменьшение себестоимости выполнения противообвальных мероприятий  $C$  (\$) на перегрузочных площадках за счет использования предложенного защитного устройства определяется по формуле

$$C = n \cdot (S_y \cdot C_n - l_{mn} / l_c \cdot 3_3) = 4(4\,500 \cdot 26,1 - 60/10 \cdot 1304) = 438,5 \text{ \$ тыс.},$$

где  $n$  – количество перегрузочных пунктов в карьере, ед.;  $S_y$  – площадь уступа, который укрывается защитной сеткой с анкерованием,  $m^2$ ;  $l_{nn} = 60$  м;  $l_c = 10$  м – соответственно длина перегрузочного участка, где разворачиваются автосамосвалы, и длина одной секции защитного устройства, м;  $Z_3 = \$ 1\,304$  – стоимость одной секции защитного устройства.

При всех преимуществах перспективного трубчатого конвейера имеется ряд недостатков, связанных с низкой производительностью и необходимостью дробления горной массы перед перемещением. В этой связи особый интерес представляют крутонаклонные конвейеры, которые способны транспортировать горную массу без предварительного дробления. Рабочий орган таких конвейеров вместе со вспомогательными элементами создает замкнутое пространство, которое обеспечивает удержание груза в условиях всестороннего его обжатия (рис. 7). Угол подъема такими установками может превышать  $40^\circ$ . Например, разработана оригинальная конструкция крутонаклонного ленточно-тележечного конвейера (КЛТК) трубчатого типа [9], где масса перемещаемого груза используется для обжатия ленты и надежного удержания на участке его трассы.

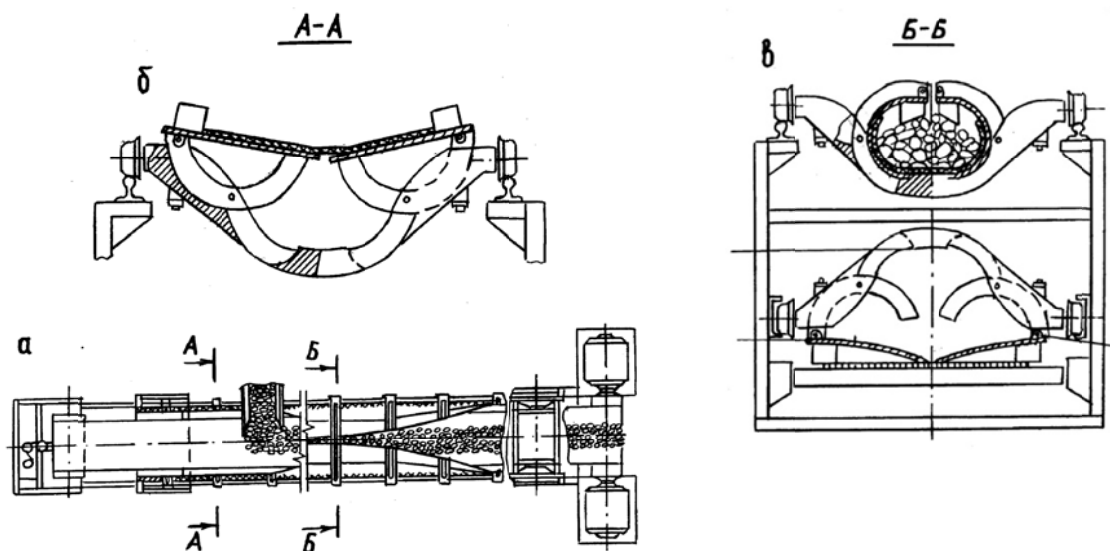


Рис. 7. Конструктивная схема крутонаклонного ленточно-тележечного конвейера: *а* – пункты загрузки и разгрузки горной массы; *б* и *в* – схемы соединения несущих лент в трубу под действием массы груза

Загрузка КЛТК горной массой и его разгрузка осуществляются на горизонтальных участках перегрузочного пункта. Под действием груза нагруженная лента прогибается и с помощью дугообразных рычагов с траверсами, образуя трубу, обжимает горную массу. Перемещение конвейерной ленты осуществляется по профильной коле на ходовых тележках, которые приводятся в движение или тяговой цепью, или специальными канатами.

Создание КЛТК позволит перемещать горную массу крупностью до 700 мм по ребру и выше без дробления.

Производительность конвейерного подъемника до 4 000 т/ч и выше. В качестве несущего органа используется стандартная резинометаллическая лента шириной 2 000 мм. Длина одного става обеспечивает транспортирование горной массы на высоту 200–250 м без промежуточной перегрузки с одного конвейера на другой. Возможно на отдельных горизонтальных участках трассы раскрытие трубы для дозагрузки ленты горной массой из

автосамосвалов на перегрузочных пунктах простейшей конструкции. Сооружение трассы КЛТК требует формировать относительно небольшие участки борта карьера в предельном положении откоса нерабочего борта карьера.

### **Выводы**

1. В результате апробации новых технологий горных работ при разработке крутопадающих месторождений округлой (овальной) формы установлена возможность их эффективной реализации при строительстве карьеров с большой мощностью покрывающих пород – объемы разноса их бортов до освоения производственной мощности вместе со сроками строительства уменьшаются в 2–2,5 раза.
2. Предлагается технология ликвидации отставания вскрышных работ на эксплуатируемых карьерах, позволяющая уменьшить эксплуатационный коэффициент вскрыши в период реконструкции в 1,5–1,7 раза.
3. Разработанная конструкция безэкскаваторной перегрузки горной массы позволяет непосредственно через накопительный бункер производить загрузку железнодорожных составов. Реализация ее стала возможной за счет создания принципиально новой конструкции питателя, выдерживающей большие динамические нагрузки. Существенное влияние на эффективность работы перегрузочных пунктов оказывает их блочная конструкция, что обеспечивает многократное использование их строения при подвигании вдоль фронта горных работ и по глубине разработки. Снижение расстояния транспортирования автосамосвалами до 1,5–2 км по сравнению с действующими схемами позволяет уменьшить число работающих машин на 20–30 % с соответствующим снижением материальных и трудовых ресурсов.
4. Использование устройства для защиты перегрузочных площадок от обрушения кусков породы с откоса вышерасположенного уступа является достаточно эффективным и позволяет безопасно эксплуатировать автосамосвалы на площадках меньших размеров по сравнению с применяемыми на практике.
5. Строительство перегрузочных пунктов новой конструкции позволяет уменьшить площадь разноса вышележащих уступов, обеспечить их нормативную устойчивость, создать аварийные склады для устранения внеплановых простоев как автомобильного, так и железнодорожного транспорта.
6. Созданы конструкции крутонаклонных ленточных конвейерных систем, способных транспортировать взорванную горную массу под предельным углом наклона бортов карьера без предварительного дробления с уменьшением параметров перегрузочных площадок и снижением затрат на строительство дробильно-перегрузочного пункта внутри карьера. Ввод на глубокие горизонты крутонаклонных ленточно-тележечных конвейеров позволит отказаться от применения внутри карьеров дробилок крупного дробления и продуктивно использовать существующие конвейерные подъемники в единой транспортной цепи с действующими в настоящее время комплексами ЦПТ.

### **Список литературы**

1. *Ракишев Б. Р., Молдабаев С. К.* Ресурсосберегающие технологии на открытых горных работах : учеб. пособие. Алматы : КазНТУ, 2015. 196 с.
2. *Moldabayev S., Rysbaiuly B.* Solution of nonlinear programming problem by Bellman method while optimizing the two-level mining of benches in deep open pits // Theoretical and practical solutions of mineral resources mining. CRC Press/Balkema, 2015. P. 49–54.

3. Инновационный патент РК на изобретение № 26485 «Способ открытой разработки наклонных и крутых месторождений полезных ископаемых» по заявке № 2012/0049.1 от 11.01.2012 г. / Ракишев Б. Р., Молдабаев С. К. Оpubл. 14.12.2012; Бюл. № 12.
4. *Rakishev B. R., Moldabayev S. K.* Effective methods of reopening of the areas of open pit fields on flat deposits // Proceedings of the twenty first International Symposium on Mine Planning and equipment selection. New Delhi, India, 2012. P. 573–578.
5. *Rakishev B. R., Moldabayev S. K.* Regarding the Selection of Dumping Station Construction and Parameters of Concentration Horizon // Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Symposium Continuous Surface Mining. Springer International Publishing Switzerland 2015 / C. Niemann-Delius. (ed.) Aachen 2014 Lecture Notes in Production Engineering. P. 459–471.
6. *Ракишев Б. Р., Молдабаев С. К., Рысбеков К. Б.* Технология ликвидации отставания вскрышных работ на карьерах с использованием экскаваторно-автомобильных комплексов // Горный информационно-аналитический бюллетень (науч.-техн. журн.). М. : Изд-во «Горная книга», 2015. № 4. С. 103–112.
7. *Ракишев Б. Р., Молдабаев С. К.* Ресурсосберегающие технологии на угольных разрезах: Монография. Алматы : КазНТУ, 2012. 348 с.
8. *Moldabayev S. K., Anisimov O. O., Shustov A. A. et al.* Analysis of usage of transshipment points of deep pits in the operation of dump trucks in combination with major means of transport // 23rd International Symposium on Mine Planning & Equipment Selection. MPES 2015 Smart Innovation in Mining. Johannesburg, South Africa, 2015.
9. *Дриженко А. Ю., Молдабаев С. К., Анисимов О. А. и др.* Исследование эффективности использования крутонаклонных конвейеров в глубоких карьерах // Горный журнал Казахстана. Алматы, 2015. № 5. С. 36-41.

*Нуркеев С. С.*, профессор, доктор технических наук,  
Казахский Национальный исследовательский  
технический университет им. К. И. Сатпаева

## **НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ЗОЛОШЛАКОВ ЭКИБАСТУЗСКИХ УГЛЕЙ**

*Приведены результаты разработанных щелочных и кислотных способов комплексной переработки энерго- и саморассыпающихся алюмокальциевых шлаков, анортитовых спеков и золы низкотемпературного сжигания экибастузских углей с получением товарных продуктов. Показана целесообразность переориентации сырьевой базы Павлодарского алюминиевого завода с бокситов на саморассыпающиеся шлаки, получаемые из золошлаков экибастузских углей, использования высвобожденных мощностей спекательного передела для производства строительных материалов.*

**Ключевые слова:** золошлаки, муллит, глинозем, сульфат алюминия, саморассыпающиеся шлаки, энергошлаки.

Паротурбинные пылеугольные ТЭС в Европе, США, Китае и Индии вводятся в больших объемах вследствие больших запасов угля в мире и стабильности цен на него. По прогнозам мирового энергетического агентства, в ближайшие десятилетия уголь сохранит свою роль в Европе и во всем мире [1, 2].

В Республике Казахстан производство электрической энергии осуществляется на 14 мощных ТЭС, где сжигаются в основном экибастузские угли. Дальнейшее развитие теплоэнергетики Казахстана базируется на сжигании экибастузских углей. Недавно Сенат Парламента Республики Казахстан ратифицировал межправительственное соглашение между Казахстаном и Республикой Корея «О строительстве и эксплуатации Балхашской тепловой электрической станции». Ввод в эксплуатацию первого блока первого модуля (660 МВт) запланирован на октябрь 2017 г., а всего первого модуля (1 320 МВт) – на апрель 2018 г.

Принятый закон очень важен с точки зрения энергетической безопасности Республики Казахстан, так как строительство электростанции создает резерв необходимой энергетической мощности в южном Казахстане.

Угли Экибастузского бассейна, запасы которого составляют более 11 млрд т, содержат до 50 % и более золы, только при работе двух Экибастузских ГРЭС ежегодно выбрасывается более 15 млн т золы, а при вводе в эксплуатацию Балхашской ТЭС будет выбрасываться более 2 млн т. В золе экибастузских углей содержится  $\text{SiO}_2$  (~50 %) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~30 %). При этом она состоит из химически стойких компонентов в виде муллита и кварца. Такая зола высокоабразивна, что приводит к сильному абразивному износу поверхностей нагрева котла. Эта зола высокодисперсна, поэтому плохое улавливание в мокрых скрубберах с трубами Вентури, кроме того, она еще высокоомна, отсюда неэффективность электрофильтров. Следствием всего этого является загрязнение атмосферы неуловленной

силикозоопасной золой. Из-за недостатка связывающих компонентов в золе не образуется твердая корка на золоотвалах и они пылят на ветру, вторично загрязняя окружающую среду уже уловленной золой. В то же время минеральная часть топлива содержит такие ценные компоненты, как алюминий, железо и другие металлы, а также редкоземельные, редкие и рассеянные элементы, на добычу которых, доставку и измельчение в металлургической промышленности затрачивается много средств [3, 4].

В Казахском Национальном техническом университете им. К. И. Сатпаева в течение ряда лет разрабатываются научные основы и технологии комплексной переработки алюминийсодержащих золошлаков экибастузских углей, которые могут быть источником обеспечения народного хозяйства солями алюминия, глиноземом, ферросилицием, редкими металлами и другими продуктами [5].

Проведенные нами исследования по созданию научных основ и технологии щелочных и кислотных способов позволили предложить новые технические решения и способы комплексной переработки бесщелочного алюминийсодержащего сырья. Экономическая эффективность этих способов была определена сравнением существующих или ранее применяемых технологий. При этом были использованы результаты исследовательских работ и опытно-заводских испытаний, а также фактические данные работы предприятий цветной металлургии и химической промышленности.

**Щелочной способ переработки саморассыпающихся шлаков** (рис. 1). Комплексная переработка минеральной части экибастузских углей с получением тепловой энергии, глинозема, ферросилиция и цемента, предложенная и разработанная нами, позволяет использовать золошлаковые отходы для получения искусственного сырья непосредственно при сжигании топлива и решать значительные экологические проблемы [6].

Технологическая схема комплексной переработки минеральной части экибастузских углей включает следующие основные переделы:

- сжигание флюсованного известняком или отвальным шламом ПАЗа угля (в количестве 10–12 % от веса угля) в циклонных топках с жидким шлакоудалением;
- дошихтовка извести в жидкий энергошлак и плавка шихты в обогреваемом накопителе (А. с. № 1108033).

Совмещение циклонной топки с электропечью-накопителем (А. с. № 1203346) позволит значительно уменьшить энергозатраты на выплавку саморассыпающихся алюмокальциевых шлаков и ферросилиция (А. с. № 1274346) за счет использования тепла жидкого шлака.

Так как для полного восстановления оксидов железа и части кремнезема необходимо 1–2 % угля от веса минеральной части, то процессы восстановления могут осуществляться за счет несгоревшей части угля и СО. После охлаждения и рассыпания материал проходит стадию грохочения. Фракция 1–3 мм состоит из ферросилиция. Алюмокальциевые шлаки, размер которых меньше 1–3 мм, направляются на содовое выщелачивание с последующим разделением алюминатного раствора и шлама (А. с. № 1365617, 1434703).



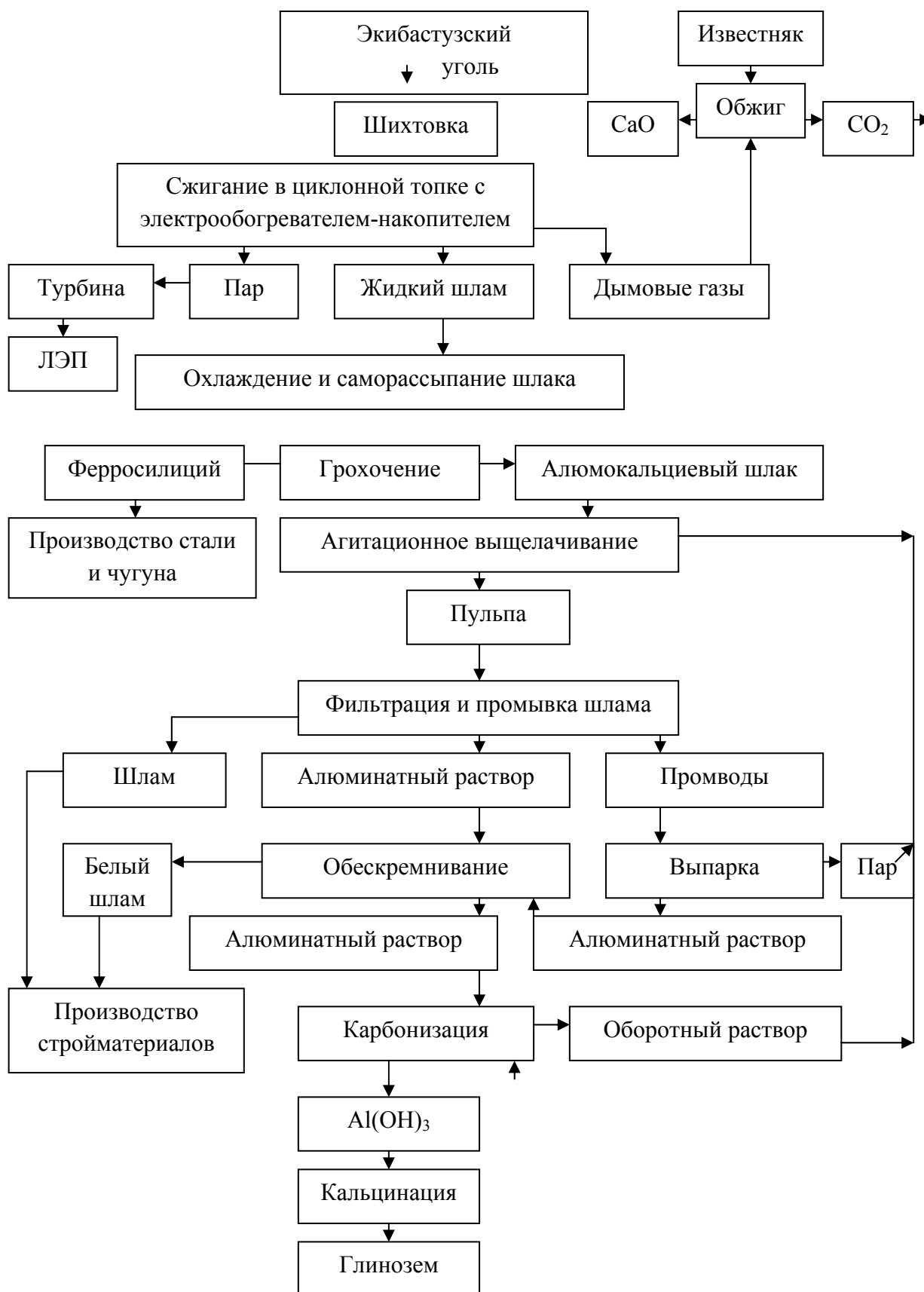


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки минеральной части энергетических углей

Алюминатный раствор перерабатывается на глинозем по известной технологии, а шлам с малым содержанием в нем оксидов железа (менее 0,1 %) и натрия (менее 1 %) и большим содержанием CaO (57– 64 %) и SiO<sub>2</sub> (24–30 %) является качественным сырьем для производства белых и цветных цементов.

Возможно совместное сжигание экибастузских и канско-ачинских углей с содержанием в минеральной части CaO около 60 % и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 8– 12%. В этом случае саморассыпающиеся алюмокальциевые шлаки можно получать без электротермического передела непосредственно в циклонной топке с жидким шлакоудалением. При смешивании бурых углей снижается их склонность к самовозгоранию и связывается избыточное количество оксида кальция в алюминаты и силикаты кальция при их сжигании, что устраняет образование кальциевых отложений на поверхности теплообмена. Сжигание офлюсованных известняком экибастузских углей в циклонных топках с жидким шлакоудалением и доводкой расплава до оптимального состава предлагается путем дошихтовки известняка в обогреваемый накопитель. Это позволит снизить себестоимость глинозема на 30–40 %, а также устранить необходимость в отдельном строительстве энергоемких агрегатов – вращающихся печей спекания, что приведет к экономии материальных и трудовых ресурсов. Кроме того, гидрометаллургические переделы могут осуществляться на глиноземных заводах без изменения их аппаратурных схем.

Технико-экономическая оценка способа, выполненная ВАМИ, показала ее высокую эффективность. Сравнение осуществляли по способам ВАМИ – спекание во вращающихся печах вскрышной породы экибастузских углей с известняком с получением саморассыпающихся спеков. Годовой экономический эффект от организации производства глинозема (без учета стоимости ферросилиция) по разработанному способу из минеральной части экибастузских углей составляет 3,08 млн руб. (в ценах 1988 г.) при производительности глинозема 500 тыс. т по сравнению со способом известкового спекания ВАМИ и значительно возрастает в случае реализации ферросилиция. Экономический эффект от внедрения способа переработки минеральной части канско-ачинских (березовских) углей составляет 7,5 млн руб. в год при сжигании 50 млн т угля с получением 4 млн т шлаков, 400 тыс. т ферросилиция при мощности завода 500 тыс. т глинозема и 5 млн т цемента.

#### **Кислотные технологии комплексной переработки золошлаков экибастузских углей**

Серно-кислотный способ с получением сульфата алюминия (коагулянта), глинозема и вяжущих материалов был предложен и разработан для переработки энергошлака золы низкотемпературного сжигания экибастузских углей [7].

На основании проведенного комплекса исследований и опытных работ разработана опытно-технологическая схема получения сульфата алюминия и глинозема из энергошлаков экибастузских углей, которая состоит из следующих основных операций (рис. 2):

- сжигание офлюсованного известняком экибастузского угля с получением гранулированного энергошлака (А. с. № 488787);
- серно-кислотное выщелачивание измельченного энергошлака и разделение суспензии с промывкой шлама;
- переработка продукционных растворов на сульфат алюминия и глинозема;
- регенерация серной кислоты.

По результатам опытно-заводских испытаний ЛЕННИИГИПРОХИМом было разработано ТЭО и осуществлен выбор основного и вспомогательного оборудования, выполнены чертежи по их компоновке и произведен расчет капитальных затрат.

При замене существующей технологии производства сульфата алюминия из гидроксида алюминия на разработанный способ его получения из энергошлаков экибастузских углей (типовой цех – 150 тыс. т) годовой экономический эффект составит 300 тыс. руб. (в ценах 1988 г.).

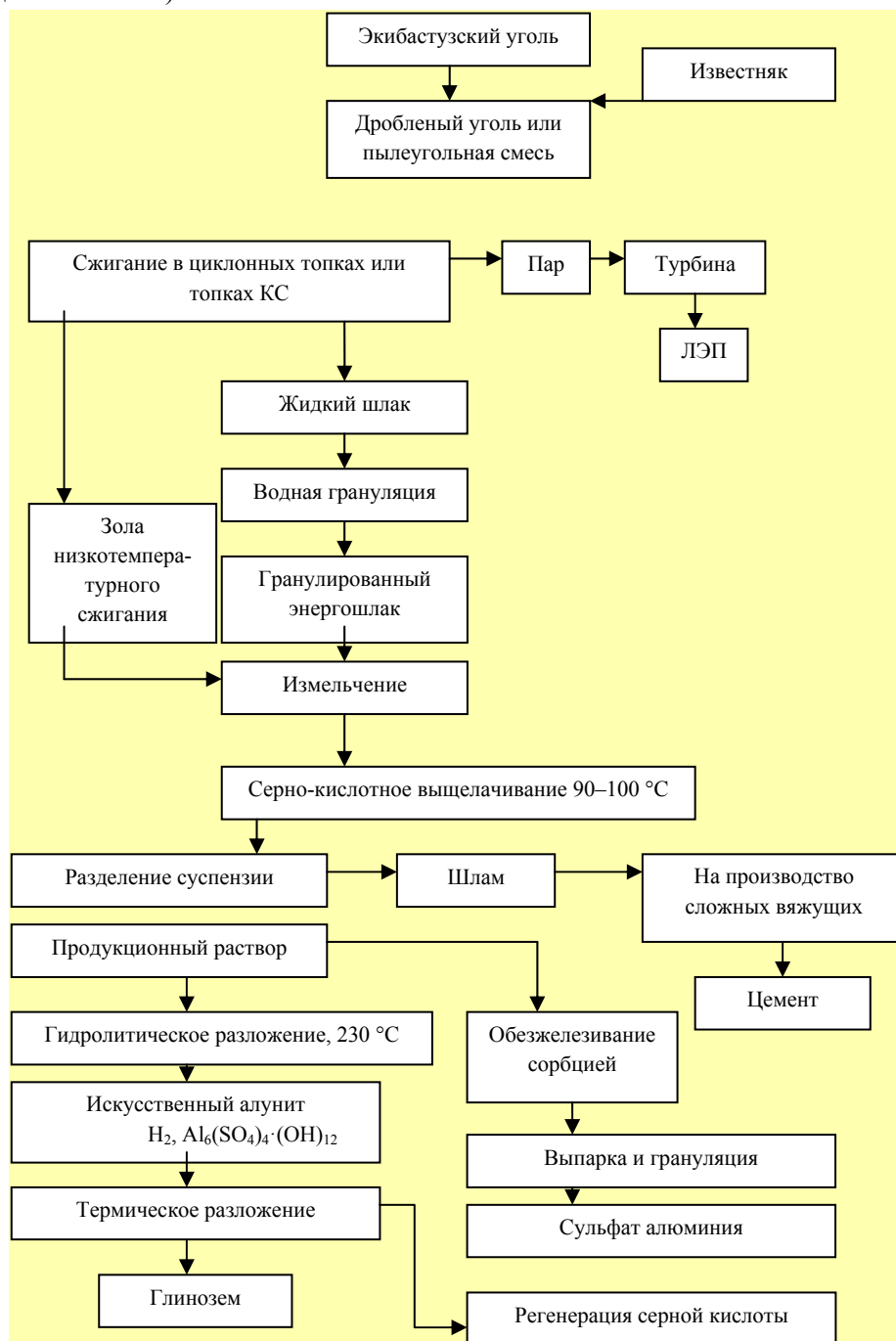


Рис. 2. Энерготехнологическая схема получения сульфата алюминия и глинозема из энергошлаков и золы низкотемпературного сжигания экибастузских углей

При серно-кислотной переработке золы НС (А. с. № 694453, 908747) ее измельчают до крупности 2,5 мм. Зола НС выщелачивают 18 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 95–100 °С в течение 1,5 ч и разделение продукционной суспензии осуществляют на вакуум-фильтре с

двухстадийной промывкой осадка. Продукционный раствор, содержащий 5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , подвергается упарке в вакуум-выпарных аппаратных до концентрации 15 %. Кристаллизацию упаренного раствора осуществляют при охлаждении на ленточных транспортерах с получением твердого коагулянта в виде пластин толщиной 15 мм.

Для очистки сернокислых растворов от железа можно использовать амфолит АНКФ-3Г или катионит КМ-2П. Макропористый катионит КМ-2П является наиболее перспективным для использования, так как характеризуется высокой емкостью по железу и исключительной селективностью, обладает термической стойкостью и выпускается промышленностью.

Сиштоф может быть использован в качестве компонента сырьевой смеси производства цементного клинкера по сухому способу (А. с. № 937390). Ожидаемый экономический эффект от замены бокситового шлама на сиштоф составит, по данным ГИПРОЦЕМЕНТа, 136 тыс. руб. при мощности завода 630 тыс. т цемента в год.

ЛЕННИИГИПРОХИМом выполнено ТЭО способа, показавшее, что рентабельность и срок окупаемости соизмеримы с показателями, принятыми в химической промышленности.

В 1980-х гг. в г. Дзержинске был запущен в эксплуатацию котел кипящего слоя, созданный на основе серийного котла ДКВр-25-14 Бийского котельного завода. Организовать производство сульфата можно на Дзержинском горно-металлургическом комбинате, где в избытке имеется серная кислота, получаемая попутно в основном производстве. Выбрасываемой в отвал золы НС достаточно для производства сульфата алюминия из золы, что составит 725 тыс. руб. в год.

Азотно-кислотный способ с получением глинозема, нитратных удобрений и сиштофа был предложен и разработан для переработки анортитовых спеков и энергошлаков экибастузских углей.

Анортитовый спек можно перерабатывать по двум вариантам (А. с. № 1194841). По первому варианту его обрабатывают 18 %-ной азотной кислотой, дозируемой только на  $\text{CaO}$  при температуре 240 °С. При этом  $\text{HNO}_3$  взаимодействует с  $\text{CaO}$  с образованием нитрата кальция, пульпа фильтруется и из раствора нитрата кальция карбонизацией  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  осаждается  $\text{CO}_3$ . После отделения от карбоната кальция раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  направляется на получение аммонийных удобрений. Глиноземистый остаток подвергают выщелачиванию 30–35 %  $\text{HNO}_3$ . Полученная пульпа фильтруется, и из азотнокислого раствора гидролизом выделяют гидроксид алюминия.

По второму варианту анортитовый спек направляется на азотно-кислотное (30–35 %  $\text{HNO}_3$ ) выщелачивание, при этом кислота дозируется на образование нитратов алюминия и кальция. Выбранные условия позволяют селективно перевести в раствор  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 88–92 %) и  $\text{CaO}$  (до 88 %), оставив в осадке соединения железа. В продукционном нитратном растворе содержится 60–73 г/дм<sup>3</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 51–60 г/дм<sup>3</sup>  $\text{CaO}$ . После фильтрации нитратный раствор упаривается. Сиштоф подвергается двухстадийной промывке при Ж : Т = 2,5 : 1, выход его составляет 2,5 т на 1 т глинозема. С целью селективного разложения нитратов кальция и алюминия нитратный плав после кристаллизации подвергается термической обработке при 400 °С в течение 25–30 мин. Полученный продукт обрабатывается водой при 60–80 °С и Ж : Т = 3 : 1 в агитационных условиях. При этом  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  переходит в водный раствор, а соединения алюминия остаются в твердом остатке. После фильтрации полученный глиноземистый остаток перерабатывается на черновой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а нитратный раствор – на удобрения.

Более рационально перерабатывать азотно-кислотным способом энергошлаки с щелочной концовкой для получения металлургического глинозема (А. с. № 976610). Гранулированный энергошлак измельчают и подвергают агитационному выщелачиванию 35–40 % азотной кислотой при температуре 90 °С и продолжительности 60 мин. При этом извлечение глинозема в раствор составляет 90–95 %. При фильтрации используется хлорвиниловая ткань ПЦ, обладающая достаточной химической стойкостью, механической прочностью, что позволяет использовать ее при температуре 80–90 °С. Выход кремнеземистого шлама – 2,57 т на 1 т глинозема, и он может быть использован для производства вяжущих материалов, портландцемента, тарного стекла и адсорбента для нефтепродуктов. Раствор нитратов подвергается упарке при 135–145 °С, разложение его проводят в трубчатой печи 750–850 °С. Регенерация кислоты при разложении плава нитратных солей осуществляется конденсацией ее из отходящих газов по методу, широко используемому на химических заводах при получении азотной кислоты. Аллюминатные спеки выщелачиваются содощелочными растворами с получением аллюминатных растворов, г/дм<sup>3</sup>: 120–150 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 115,6–128,4 Na<sub>2</sub>O; 0,03 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,1 SiO<sub>2</sub>, которые затем перерабатываются на глинозем по известной технологии. Техничко-экономическая оценка комбинированного способа, проведенная ВАМИ, показала достаточно высокую экономическую эффективность разработанной технологии. Приведенные затраты на 1 т глинозема по предлагаемой технологии находятся на уровне проектных данных ВАМИ по перспективным заводам (Североонежский и др.), а срок окупаемости капиталовложений – 6,3 года.

Соляно-кислотный способ был предложен и разработан для переработки золы экибастузских углей на глинозем и попутные продукты. Выщелачивание золы НС проводится при температуре 100–105 °С, продолжительности 2,5 ч, концентрации соляной кислоты 20 %, расходе ее 105 % от стехиометрического количества. Фильтрация (А. с. № 1397410) соляно-кислотных пульп проводится на вакуум-фильтрах при 25 °С во избежание потерь кислоты с добавлением раствора 0,2 % ПОЭ или 0,5 % А-1 при соответствующем расходе 0,02 и 0,08 кг/м<sup>3</sup> пульпы. Промывка осуществляется горячей водой (70–80 °С) при Ж : Т = 1,5 : 1 в три стадии. Упарка растворов производится при 110 °С. Термическое разложение хлоридов (А. с. № 1258815) проводится в присутствии паров воды при 140 °С в течение 1 ч и расходе 5,5 т/т черного глинозема, который подвергается промывке водой при 25 °С, Ж : Т = 3 : 1 в течение 0,5 ч. Отмытый черновой глинозем перерабатывается по упрощенной схеме Байера. После фильтрации и промывки получается шихтоф, поступающий на производство строительных материалов (добавка в портландцементы, производство стекла и т. п.). Красный шлам, содержащий до 63 % железа, 0,26–0,65 % ванадия, 4,8–5,8 % титана, поступает на производство чугуна, ванадиевых шлаков или производство титана. ТЭО, выполненное Институтом экономики АН КазССР, показало, что рентабельность технологии составляет 19–21 %, срок окупаемости около 5 лет.

Таким образом, разработанные щелочные и кислотные способы комплексной переработки энерго- и саморассыпающихся алюмокальциевых шлаков, анортитовых спеков и золы низкотемпературного сжигания экибастузских углей являются достаточно перспективными для их реализации в промышленности. На основании выполненных нами исследований, опытных и проектных работ Минэнерго СССР было принято решение об организации производства энерго- и саморассыпающихся шлаков экибастузских углей с вводом его на проектную мощность в 1995 г.

Результаты выполненных исследований использованы при проектировании укрупненной комплексной установки на Алмалыкском химическом заводе по переработке алюминийсодержащего сырья кислотными способами, а также при разработке ЛЕННИИГИПРОХИМом Генеральной схемы производства коагулянтов в СССР.

Минцветметом СССР было принято решение о замене остродефицитного гидроксида алюминия на отходы глиноземного производства и золошлаки экибастузских углей при получении сульфата алюминия.

В связи с отставанием более чем в три раза темпов роста производства глинозема и его сырьевой базы от намеченных основными направлениями экономического и социального развития народного хозяйства СССР на XII пятилетку и на период до 2000 г. и необходимостью улучшения экологической обстановки в районе ЭТЭКа Совет Министров Казахской ССР внес в Госплан СССР предложение о создании Экибастузского глиноземно-алюминиевого комплекса по технологиям, разработанным автором.

На первоначальном этапе реализации данного предложения в целях существенного сокращения капиталовложений целесообразно было переориентировать сырьевую базу Павлодарского алюминиевого завода и Ачинского глиноземного комбината с бокситов и нефелинов на саморассыпающиеся шлаки, получаемые из золошлаков экибастузских и канско-ачинских углей, а высвобожденные мощности спекательного передела использовать для производства строительных материалов.

Минэнерго СССР совместно с ГКНТ СССР провело в 1988 г. конкурс на экологически чистую электростанцию на твердом топливе. Предложенная автором работа совместно с рядом институтов и предприятий Минэнерго СССР победила в конкурсе и включена в Государственную научно-техническую программу «Экологически чистая энергетика».

### **Список литературы**

1. Саламов А. А. О перспективах угольной энергетики // Энергетик. 2009. № 4. С. 22–25.
2. Венцлис Л. С., Скорик Ю. И., Чусов А. Н. Энергоресурсосбережение как основная проблема топливно-энергетического комплекса России. СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2011. 238 с.
3. Теория технического анализа. URL: <http://www.courier.com.ru>.
4. Кожуховский И., Цельковский Ю. Совершенствование обращения с золошлаковыми отходами // Экология производства. 2012. № 10, октябрь.
5. Нуркеев С. С. Щелочной способ переработки саморассыпающихся шлаков от сжигания экибастузских углей. // Современные металлические материалы и технологии (СММТ009). Экология и ресурсосберегающие технологии в металлургии : труды VI Междунар. науч.-техн. конф. СПб., 2009. С. 587–588.
6. Нуркеев С. С. Комплексная переработка минеральной части экибастузских углей на глинозем, соли алюминия, ферросилиций и цемент // Стратегия развития горно-металлургического комплекса Казахстана : труды междунар. конф. 19–20 сентября 2013 г. Алматы, 2013. С. 187–192.
7. Нуркеев С. С. Комплексная переработка золошлаков экибастузских углей на глинозем, соли алюминия, ферросилиций и цемент // Золошлаки ТЭС – удаление, транспорт, переработка, складирование : материалы V Междунар. конф. Москва, 24–25 апреля 2014 г. С. 95–98.

8. *Nurkeyev S. S.* Integrated recycling of mineral part of Ekibastuz coal into aluminum oxide, aluminum salts, ferrosilicon and cement // International symposium “Euro-Eco-Hanover 2014” Environmental and engineering aspects for sustainable living, 2014. P. 129–130.
9. *Нуркеев С. С.* Получение саморассыпающихся шлаков из минеральной части экибастузских углей // Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов : материалы междунар. науч. конф. Алматы, 14–17 сентября 2015 г. С. 216–218.

**Рахимов З. Р.**, доцент кафедры металлургии и горного дела,  
кандидат технических наук, РГП «Рудненский индустриальный институт»

## ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ ОТКОСОВ, СЛОЖЕННЫХ ПЛАСТИЧНЫМИ ПОРОДАМИ

*Разработан метод оценки предельной несущей способности нагруженного внешним отвалом откоса пластичных горных пород. При использовании физического моделирования потери устойчивости карьерных откосов определены очертания наиболее напряженной поверхности скольжения уступа. Выполнена проверка достоверности результатов, получаемых предложенным способом.*

**Ключевые слова:** карьерный откос, пластичные породы, устойчивость, расчетная схема.

В связи с тем, что метод конечных элементов до сих пор является в большей степени исследовательским инструментом анализа устойчивости откосов, возникает необходимость в разработке упрощенного способа для его повседневного использования горными инженерами на практике.

На рис. 1 представлен разрез деформированного участка уступа разрезной траншеи карьера № 6 Восточно-Аятского месторождения бокситов АО «Алюминий Казахстана» по линии А–А, построенный по результатам маркшейдерской съемки. Оползень произошел в результате того, что объем призмы активного давления оползневого тела возрос за счет пород внешнего отвала, складированных в 45÷50 м от верхней бровки откоса, и преодолел сопротивление призмы упора, в итоге уступ сдвинулся в сторону выработанного пространства на 12÷15 м.

Учитывая полученные представления о деформационных процессах, происходящих в нагруженных откосах, сложенных пластичными слабыми глинистыми породами, предлагается следующая расчетная схема для исследуемого случая (рис. 2). Деформирующийся объем нагруженного откоса разбивается для простоты на две взаимодействующие друг с другом призмы: упора FESBD и активного давления ABC. Указанная механическая система будет находиться в состоянии предельного равновесия, если межблочные реакции при изолированной оценке устойчивости каждой призмы будут равны.

На расчетные блоки действуют следующие силы:  $\Delta P$ ,  $P_1$ ,  $P_2$  – вес пород внешнего отвала, призмы упора и активного давления соответственно;  $c_0 l_0$ ,  $c_{\max} l_1$ ,  $c_0 l_2$ ,  $c_0 l_3$  – силы сцепления вдоль участков скольжения  $l_0$ ,  $l_1$ ,  $l_2$  и  $l_3$ , соответственно. Действие сил приводит к появлению реакций опор:  $R_1$ ,  $R_3$  – противодействия массива оседанию призм упора и активного давления соответственно;  $R_2$ ,  $R_2'$  – межблочного взаимодействия. В процессе деформирования откоса реакции опор  $R_2$ ,  $R_2'$  и  $R_3$  отклонены от нормали к поверхности скольжения на угол  $\delta = \varphi_{\max}/2$ . Величины  $\delta$  и  $c_0$  определяются свойствами пластичной горной породы на глубине  $H/2$ , исходя из предположения их линейного изменения. Поскольку на глубине  $H$  порода переходит в идеально-пластическое состояние, то сцепление приобретает максимальное ( $c_{\max}$ ), а угол внутреннего трения – нулевое значение. Разумнее разделить



оползневое тело на три расчетных блока, рассмотрев отдельно призму выпора FED, но в этом случае результирующая формула будет чрезвычайно усложнена и мало пригодна для использования на практике. В связи с этим реакция опоры  $R_1$  отклоняется от нормали на угол  $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ , где  $\varepsilon_1$  – геометрически эквивалентный угол наклона основания сегмента BDF, а  $\varepsilon_2$  – эквивалентный угол внутреннего трения основания того же сегмента.

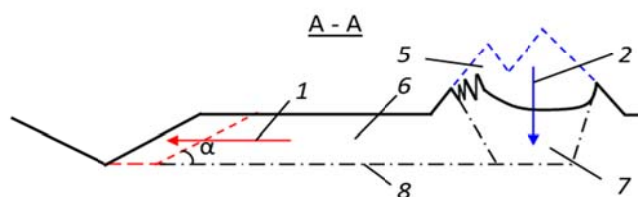
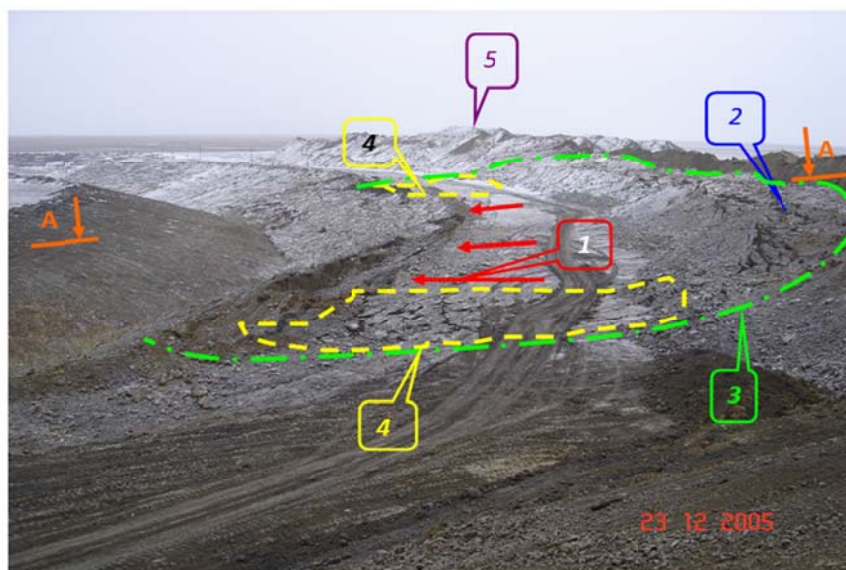


Рис. 1. Оползень уступа разрезной траншеи : 1 – направление деформирования откоса; 2 – просадка пород отвала; 3 – зона деформирования откоса; 4 – перемятие пород на торцах зоны оползня; 5 – внешний отвал; 6, 7 – призма упора и активного давления соответственно; 8 – слабый слой

Эквивалентный угол наклона основания сегмента BDF определяется из тригонометрических соотношений с использованием рис. 3.

Эквивалентный угол наклона сегмента BDF может быть рассчитан, исходя из несложных геометрических построений, при использовании условий:

- 1) постоянство длины истинного (линии BDF) и эквивалентного (линия BJ) основания;
- 2) неизменность площади, лежащей под ломаной линией истинного BDF и эквивалентного (BJ) сегментов.

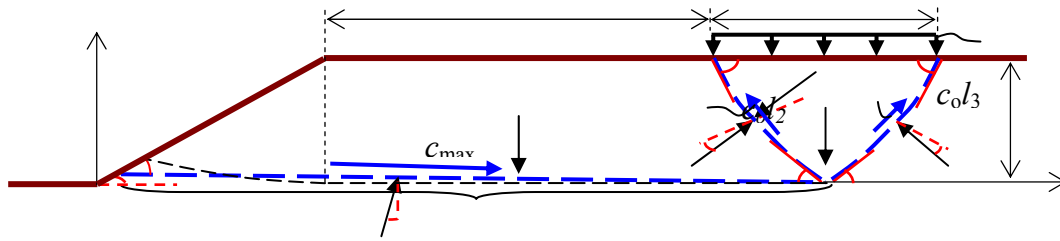


Рис. 2. Расчетная схема нагруженного откоса, сложенного пластичными глинистыми породами для инженерного способа оценки его устойчивости

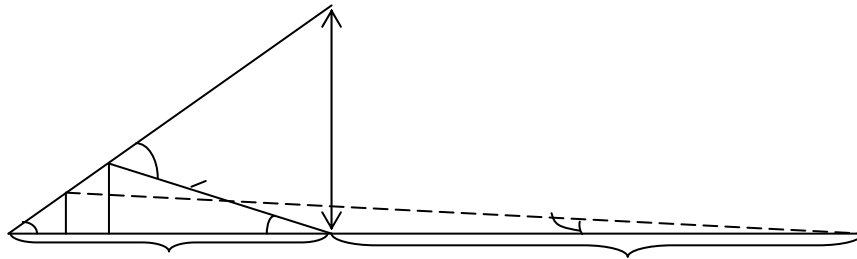


Рис. 3. Схема к определению эквивалентного угла наклона основания призмы упора

Первый эквивалентный угол наилучшим образом подходит для удовлетворения критерия постоянства сил сцепления, действующих в основании призмы упора оползневого тела, а второй – критерия постоянства силы веса оползневого тела. Поскольку удовлетворению критерия неизменности сил сцепления вдоль основания призмы упора нет каких-либо препятствий, т. е. без труда можно использовать реальные их значения, зная и длины участков ломаной линии BDF, и углы их наклона, поэтому в предлагаемом решении используется эквивалентный угол наклона, отвечающий критерию постоянства площади (объема) призмы упора.

$$S_{LFD} = S_{KJB} . \quad (1)$$

Площадь под истинным сегментом FDB определится как

$$S_{FDB} = \frac{1}{2} \cdot l_0^2 \cdot \cos \omega \cdot \sin \omega , \quad (2)$$

где  $l_0 = H \cdot \cos \alpha / \sin \theta$ ;

$$\omega = \theta - \alpha .$$

По теореме синусов из треугольника MFD определяется длина его основания  $l_x$ :

$$\frac{l_x}{\sin(\alpha + \omega)} = \frac{l_0}{\sin \alpha} ,$$

$$l_x = l_0 \frac{\sin(\alpha + \omega)}{\sin \alpha} .$$

Выразив через неизвестную  $x$  длину отрезка МК, рассчитывается площадь треугольника KJB:

$$S_{\text{КДВ}} = \frac{1}{2} \cdot (l_1 + l_x - x) \cdot h = \frac{1}{2} \cdot (l_1 + l_x - x)x \operatorname{ctg} \alpha. \quad (3)$$

В соответствии с (1), приравняв выражения (2) и (3), получается следующее равенство:

$$\frac{1}{2}(l_x - x + l_1)x \operatorname{ctg} \alpha = \frac{1}{2}l_0^2 \sin \omega \cos \omega,$$

сгруппировав которое относительно неизвестных, получается квадратное уравнение:

$$x^2 \operatorname{ctg} \alpha - (l_x + l_1)x \operatorname{ctg} \alpha + l_0^2 \sin \omega \cos \omega = 0. \quad (4)$$

Данное квадратное уравнение имеет следующие корни решения:

$$x_{1,2} = \frac{(l_x + l_1) \pm \sqrt{(l_x + l_1)^2 - 4 \cdot l_0^2 \operatorname{ctg} \alpha \sin \omega \cos \omega}}{2 \operatorname{ctg} \alpha}.$$

Из двух корней  $x_1$  и  $x_2$  решению практической задачи удовлетворяет только одно:

$$x_1 = \frac{(l_x + l_1) - \sqrt{(l_x + l_1)^2 - 4 \cdot l_0^2 \operatorname{ctg} \alpha \sin \omega \cos \omega}}{2 \operatorname{ctg} \alpha},$$

так как второе ( $x_2$ ) приводит к существенно большей величине  $l_x$ . В связи с этим искомое значение эквивалентного угла внутреннего трения основания призмы упора определяется из выражения:

$$\varepsilon_1 = \operatorname{arctg} \left[ \frac{x \operatorname{ctg} \alpha}{(l_x + l_1 - x)} \right] \quad (5)$$

Развернутое уравнение (5) является громоздким для упрощенного инженерного способа. Предполагая, что длина отрезка KD (рис. 3) равна  $l_0$  и выполняя соответствующие преобразования, тот же угол  $\beta$  определяется по упрощенной формуле:

$$\varepsilon_1 = \operatorname{arctg} \frac{l_0^2 \cdot \sin \omega \cdot \cos \omega}{(l_0 + l_1)^2}. \quad (6)$$

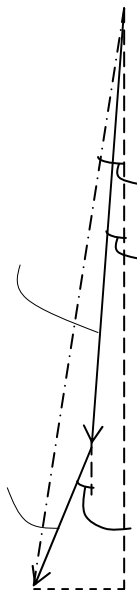


Рис. 4. Схема к определению эквивалентного угла внутреннего трения

Эквивалентный угол внутреннего трения  $\varepsilon_2$ , действующий в основании всего сегмента BDF, вычисляется из отношения сил веса, приходящихся на участок FB, так как величины реакций опор пропорциональны весу. Значение  $\varepsilon_2$  рассчитывается из уравнения:

$$\operatorname{tg} \varepsilon_2 = \frac{P_{\ell_0} \sin \frac{\varphi_{\max}}{2} + P_{\ell_1} \sin \varphi_{\min}}{P_{\ell_0} \cos \frac{\varphi_{\max}}{2} + P_{\ell_1} \cos \varphi_{\min}},$$

где  $P_{\ell_0}$ ,  $P_{\ell_1}$  – вес призмы упора, приходящийся на участки ее основания длиной  $\ell_0$  и  $\ell_1$  соответственно.

С учетом того, что для условий горной породы, переходящей в состояние пластического течения, минимальное значение угла внутреннего трения равно нулю ( $\varphi_{\min} = 0^0$ ), предыдущее уравнение принимает более компактный вид:

$$\operatorname{tg} \varepsilon_2 = \frac{P_{\ell_0} \sin \frac{\varphi_{\max}}{2}}{P_{\ell_0} \cos \frac{\varphi_{\max}}{2} + P_{\ell_1}}.$$

С достаточной для инженерного метода точностью, вследствие незначительной величины угла  $\varphi_{\max}/2$  ( $< 15^0$ ), значение его косинуса заменяется единицей, а синуса – самой величиной угла (в радианах). Тогда эквивалентный угол внутреннего трения определяется по формуле

$$\varepsilon_2 = \operatorname{arctg} \frac{\gamma \cdot H \cdot l_0 \cdot \cos \omega}{4 \cdot P_1} \varphi_{\max}. \quad (7)$$

где  $P_1$  – вес призмы упора.

Вес призмы упора рассчитывается как

$$P_1 = \gamma H (0,5 l_0 \cos \omega + r + 3 H \operatorname{ctg} \psi / 8 + H / 8).$$

На основе системы уравнения статического равновесия призмы упора:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^5 \Delta x_i = R_1 \cdot \sin \varepsilon + c_0 \cdot l_0 \cdot \cos \omega + c_{\max} \cdot l_1 - R_2 \cdot \sin \beta - c_0 \cdot l_2 \cdot \sin \nu = 0; \\ \sum_{i=1}^5 \Delta y_i = R_1 \cdot \cos \varepsilon - c_0 \cdot l_0 \cdot \sin \omega - R_2 \cdot \cos \beta - P_1 + c_0 \cdot l_2 \cdot \cos \nu = 0 \end{array} \right. \quad (8)$$

вычисляется межблочная реакция  $R_2$ :

$$R_2 = \frac{P_1 - c_0 l_2 (\sin \nu \cdot \operatorname{ctg} \varepsilon + \cos \nu) + c_0 l_0 (\cos \omega \cdot \operatorname{ctg} \varepsilon + \sin \omega) + c_{\max} l_1 \operatorname{ctg} \varepsilon}{\sin \beta \cdot \operatorname{ctg} \varepsilon - \cos \beta}, \quad (9)$$

где  $\beta = \pi/4 - \varphi_{\max}/4$ ;  
 $\nu = \pi/4 + \varphi_{\max}/4$ ;  
 $c_0 = (c_{\max} + c_{\min})/2$ ;  
 $l_1 = r + H(\operatorname{ctg} \psi + 1) / 2$ ;  
 $l_2 = 0,5 H/\sin \psi + H/\sqrt{2}$ .

Используя систему уравнений статического равновесия призмы активного давления:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^6 \Delta x_i = R'_2 \sin \beta - R_3 \sin \beta - c_0 l_2 \sin \nu + c_0 l_3 \sin \nu = 0; \\ \sum_{i=1}^6 \Delta y_i = R'_2 \cos \beta + R_3 \cos \beta + c_0 l_2 \cos \nu + c_0 l_3 \cos \nu - P_2 - \Delta P = 0, \end{array} \right. \quad (10)$$

вычисляется межблочная реакция  $R'_2$ ,

$$R'_2 = \frac{P_2 + \Delta P - 2c_0 l_2 \cos \nu}{2 \cos \beta}, \quad (11)$$

где  $l_3 = l_2$ ;

$$P_2 = \gamma H^2 (\operatorname{ctg} \psi / 4 + 3 / 4).$$

Система из двух расчетных блоков находится в равновесии, если межблочные реакции равны, то есть:

$$R_2 = R'_2. \quad (12)$$

Приравнивая выражения (9) и (11), вычисляется искомое значение предельной несущей способности откоса по следующей формуле:

$$\Delta P = \frac{2 \cos \beta \cdot [P_1 + c_0 l_0 (\cos \omega \cdot \operatorname{ctg} \varepsilon + \sin \omega) - c_0 l_2 (\sin \nu \cdot \operatorname{ctg} \varepsilon + \cos \nu) + c_{\max} l_1 \cdot \operatorname{ctg} \varepsilon]}{\sin \beta \cdot \operatorname{ctg} \varepsilon - \cos \beta} - V, \quad (13)$$

или предельное внешнее напряжение:

$$q = \frac{\Delta P}{L}, \quad (14)$$

где  $V = P_2 - 2 c_0 \cdot l_2 \cdot \cos \nu$ ;

$$L = H \cdot (\operatorname{ctg} \psi + 1).$$

Превышение дополнительной нагрузки или внешнего напряжения приведет к нарушению равенства  $R_2 = R'_2$  и, как следствие этого, к деформационным процессам, проявляющимся в виде оползней.

Расчет параметров открытых выработок, произведенный по предлагаемой методике, позволяет построить графики (рис. 5 и 6). На основе графиков (рис. 5) можно сделать заключение, что угол откоса для рассматриваемых типов пород несущественно влияет на

несущую способность прибортового массива. Однако уменьшение высоты откоса оказывает определяющее влияние на рост несущей способности верхнего уступа (рис. 6).

Осуществляя оценку устойчивости уступа, сложенного слабыми глинистыми породами, переходящими в пластическое и текучее состояние, нельзя упрощать решение задачи созданием подступов. Такое решение для уступов, сложенных слабыми глинистыми породами, является по своей сути выполаживанием угла откоса, что по приведенным расчетам является неэффективным.

В качестве критерия устойчивости откосов, сложенных пластичными глинистыми породами, используется коэффициент запаса устойчивости, который должен быть больше единицы при условии ввода в прочностные свойства коэффициента безопасности (запаса) ( $\eta$ ), учитывающий погрешности определения физико-механических свойств и неполного учета особенностей массива горных пород.

Коэффициент запаса в прочностных свойствах принято учитывать [1, 2] следующим образом:

$$\operatorname{tg} \varphi_{\eta} = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\eta}, \quad (15)$$

$$c_{\eta} = \frac{c}{\eta}, \quad (16)$$

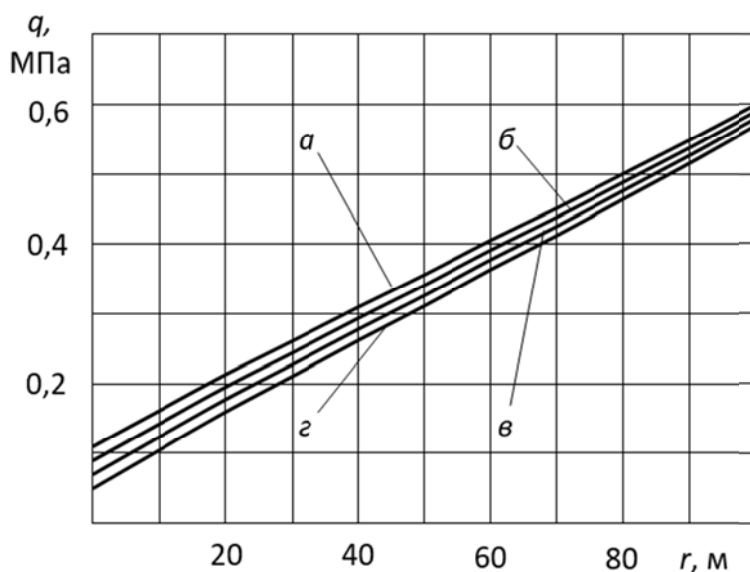


Рис. 5. Определение несущей способности откоса инженерным способом, сложенного слабыми глинистыми породами при высоте откоса  $H = 15$  м:  $a$  – угол откоса  $\alpha = 15^\circ$ ;  $b$  – угол откоса  $\alpha = 20^\circ$ ;  $v$  – угол откоса  $\alpha = 25^\circ$ ;  $z$  – угол откоса  $\alpha = 30^\circ$

Коэффициент безопасности (запаса), вводимый в прочностные свойства, предлагается не принимать на основе разработанных таблиц для отдельных разновидностей горных пород и срока существования откоса, как это рекомендуется [1–3], а рассчитывать. Рассматриваемые глинистые породы обладают реологическими свойствами, поэтому расчет коэффициента запаса предлагается осуществлять на основании результатов, полученных при длительных испытаниях чеганской выветренной глины на сдвиг [4, 5]. В качестве основных показателей, учитываемых при определении коэффициента безопасности (запаса),

предлагается использовать нагрузку и время, в течение которого образец сохраняет целостность, а также мгновенную касательную нагрузку, которая разрушает образец при быстром сдвиге. Поэтому коэффициент безопасности (запаса) ( $\eta$ ) является обратной величиной коэффициента пропорциональности ( $\eta_t$ ) между касательной нагрузкой реологических испытаний и быстрого сдвига:

$$\eta_t = \frac{\tau_t}{\tau_\infty},$$

$$\eta = \frac{1}{\eta_t} = \frac{\tau_\infty}{\tau_t}, \quad (17)$$

где  $\tau_t$  – разрушающие касательные напряжения при испытании в течение времени  $t$ , МПа;

$\tau_\infty$  – мгновенная касательная нагрузка, разрушающая породу, МПа.

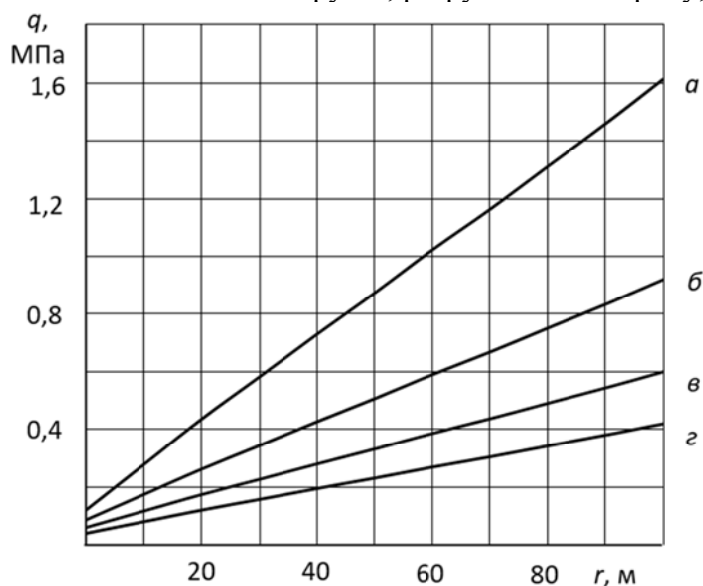


Рис. 6. Определение несущей способности откоса инженерным способом, сложенного слабыми глинистыми породами при угле откоса  $\alpha = 30^\circ$ : а – высота уступа  $H = 5$  м; б – высота уступа  $H = 10$  м; в – высота уступа  $H = 15$  м; г – высота уступа  $H = 20$  м

Данный подход определения коэффициента безопасности (запаса), вводимого в прочностные характеристики, позволяет учесть такие особенности пластичных слабых глинистых пород, как влажность, нормальная и сдвигающая нагрузка, действующая в массиве, и время, в течение которого откос может сохранять свою целостность без значительных деформаций. Таким образом, используя перечисленные показатели, можно учесть реологические свойства глин и их поведение во времени.

Анализ точности инженерного способа оценки устойчивости нагруженного откоса, сложенного слабыми глинистыми породами, осуществляется на основе сравнения расчетных значений и реальных данных, определенных по результатам произошедших оползней на карьере. Параметры оползня приведены в табл. 1.

Так как оползень произошел через 29 дней после отсыпки отвала, то  $\tau_t = 0,67 \tau$  и коэффициент  $\eta = 1,49$ . Рассчитанное по формуле (14) предельное напряжение ( $q = 0,301$  МПа) на 6 % меньше реального, что приемлемо для упрощенного метода. Вычисления

осуществлялись с использованием компьютерной программы по определению несущей способности откоса на алгоритмическом языке Microsoft Visual Basic [5].

Анализ устойчивости реальных открытых горных выработок, в массиве пластичных горных пород проведен с использованием метода многоугольника сил. В исследовании приведен расчет устойчивости нагруженного внешним отвалом откоса разрезной траншеи карьера № 6 Восточно-Аятского месторождения бокситов АО «Алюминий Казахстана», который обрушился через 29 дней после его окончательного нагружения. Вычисленное значение коэффициента запаса устойчивости деформированного откоса только на 4 % больше предельно допустимого значения, следовательно, полученные результаты имеют высокую степень достоверности.

Таблица 1

Параметры оползня откоса разрезной траншеи

Оползень	Высота откоса, $h_1$ , м	Угол откоса, $\alpha$ , градус	Высота отвала, $h_0$ , м	Ширина бермы, $r$ , м	Время стояния отвала до момента обрушения, $t$ , мес.	Ширина оползневого тела, $B$ , м	Удельная нагрузка, МПа
21.12.05	15	30÷35	15÷16	40÷50	1,0	80÷100	0,320

В результате произошедшего оползня предприятие вынужденно осуществляет ряд мероприятий, связанных с ликвидацией его последствий. Затраты горнодобывающего предприятия на устранение последствий оползня включают в себя: стоимость перегона экскаватора к месту устранения последствий оползня; затраты на выемку обрушившихся объемов; стоимость переэкскавации или транспортировки оползших объемов в отвал; затраты на заоткоску откоса и планировку площадки; ущерб от простоя оборудования и использования его не по прямому назначению. Общие затраты на ликвидацию последствий оползней представлены в табл. 2.

Если оползни будут происходить в период строительства на конечном контуре карьера, то это приведет к увеличению среднего коэффициента вскрыши и, как следствие, к увеличению амортизации горно-капитальных работ, которая определяется пропорционально объему выполненных работ.

Таблица 2

Затраты на устранение последствий оползня

Наименование показателей	Значение показателя, тыс. тенге
Стоимость перегонов, тыс. тенге	118,245
Затраты на выемку и переэкскавацию оползневых масс	20 740,000
Затраты на планировку трассы и площадки	73,512
Затраты на заоткоску	844,056
Ущерб от простоя оборудования	40,311
Всего	21 816,124

Затраты на определение параметров, обеспечивающих устойчивость откосов, в целом составляют 21 6171,50 тенге [6].



Анализ себестоимости одной тонны полезного ископаемого с учетом затрат на ликвидацию последствий оползней и затрат на обеспечение устойчивого профиля откоса (табл. 3) показывает, что затраты на исследование физико-механических свойств массива горных пород и установление на их основе более точных углов откоса уступов позволяют, по сравнению со вторым вариантом, существенно снизить затраты горнодобывающего предприятия на производство горно-подготовительных работ. Снижение расходов произойдет на 15,81 тенге/т.

Таблица 3

Себестоимость добычи при различных вариантах

Статья затрат	Себестоимость добычи боксита		
	без деформаций откосов	с ликвидацией оползней	с геомеханическими исследованиями
1. Погашение ГПР	1 106,91	1 121,45	1 108,54
2. Погашение ГКР	217,46	221,55	218,65
3. Другие расходы	647,29	647,29	647,29
Полная себестоимость	1 971,66	1 990,29	1 974,48

Исследование технико-экономических показателей свидетельствует о том, что объем горно-подготовительных работ существенным образом зависит от ширины оползневого тела, подвергающегося повторной выемке, и угла его заоткоски. С целью определения зависимости себестоимости от ширины призмы и угла его заоткоски была построена номограмма, из которой следует, что себестоимость полезного ископаемого нелинейно возрастает с увеличением ширины призмы оползня, подвергающегося повторной выемке, а также при уменьшении угла заоткоски уступа.

На основе проведенного исследования сделаны следующие **выводы**:

1. Деформирующийся объем нагруженного откоса разбивается для простоты на две взаимодействующие друг с другом призмы: упора и активного давления. Указанная механическая система находится в состоянии предельного равновесия, если межблочные реакции, при изолированной оценке их устойчивости, будут равны.
2. На расчетные блоки действуют силы: вес пород внешнего отвала, призмы упора и активного давления соответственно; силы сцепления вдоль участков скольжения; реакций опор как противодействие массива оседанию призм упора, активного давления и межблочного взаимодействия.
3. В процессе деформирования откоса реакции опор призмы активного давления и межблочного взаимодействия отклоняются от нормали к поверхности скольжения на угол  $\delta = \varphi_{\max}/2$ .
4. Реакция опоры призмы упора отклоняется от нормали на угол, образованный суммированием геометрически эквивалентного угла наклона основания призмы упора и эквивалентного угла внутреннего трения основания той же призмы упора. При расчете эквивалентных углов наклона основания призмы упора и внутреннего трения некоторые величины приняты приближенно, что несущественно влияет на точность получаемых результатов.
5. Рассматриваемая система «призма активного давления – призма упора» находится в равновесии, если межблочные реакции равны.

6. Расчет коэффициента запаса предлагается осуществлять на основании результатов, полученных при длительных испытаниях чеганской выветренной глины на сдвиг. В качестве основных показателей, учитываемых при определении коэффициента безопасности (запаса), предлагается использовать нагрузку и время, в течение которого образец сохраняет целостность, а также мгновенную касательную нагрузку, которая разрушает образец при быстром сдвиге. Данный подход определения коэффициента безопасности (запаса), вводимого в прочностные характеристики, позволяет учесть такие особенности слабых пластичных глинистых пород, как влажность, нормальная и сдвигающая нагрузка, действующая в массиве, и время, в течение которого откос может сохранять свою целостность без значительных деформаций.
7. Рассчитанное инженерным способом значение предельного напряжения ( $q = 0,301$  МПа) на 6 % меньше реального, что приемлемо для упрощенного метода.
8. Вычисленное методом многоугольника сил значение коэффициента запаса устойчивости деформированного откоса карьера № 6 на 4 % больше предельно допустимого значения. Это подтверждает, что полученные результаты имеют достаточную степень достоверности.
9. Оценка экономической эффективности определения параметров, обеспечивающих устойчивость откосов, показывает, что затраты на их обоснование составляют 0,99 % от затрат на ликвидацию последствий деформаций откосов и обеспечивают снижение себестоимости добычи полезного ископаемого на 0,78 %.

Для реализации инновационных подходов расчета устойчивости пластичных откосов предлагается: разработать бизнес-план по созданию лаборатории по геомеханическому исследованию горных пород и грунтов для конкретных промышленных предприятий; при положительном решении создать лабораторию на базе существующих вузов или научно-исследовательских институтов Республики Казахстан и Российской Федерации, что существенно сократит капитальные затраты (инвестиции) по группе «основные фонды»; затраты при создании лаборатории на первом этапе в основном будут связаны с приобретением или созданием лабораторного оборудования, компьютерной техники и специализированных компьютерных программ.

### Список литературы

1. Методические указания по определению углов наклона бортов, откосов, уступов и отвалов строящихся и эксплуатируемых карьеров. Л. : ВНИМИ, 1972. 165 с.
2. Фисенко Г. Л. Устойчивость бортов карьеров и отвалов. М. : Недра, 1965. 378 с.
3. Правила обеспечения устойчивости откосов на угольных разрезах. СПб., 1998. 208 с. (Минтопэнерго РФ ; РАН. Гос. НИИ горн. геомех. и маркшейд. дела ; Межотраслевой науч. центр ВНИМИ).
4. Барулин А. И., Рахимов З. Р. Оценка устойчивости нагруженного откоса в массиве пластичных горных пород численным методом. // Вестн. Вост.-Казахстан. Техн. ун-та им. Д. Серикбаева. Усть-Каменогорск : Изд-во ВКГТУ им. Д. Серикбаева. 2006. № 4. С. 5–12.
5. Барулин А. И., Рахимов З. Р. Инженерный метод оценки несущей способности откоса пластичных горных пород // Горный журнал Казахстана. 2007. № 3. С. 15–19.

6. *Рахимов З. Р.* Экономическая эффективность определения параметров открытых выработок, обеспечивающих их устойчивость // *Промышленность Казахстана*. Алматы, 2007. № 1. С. 84–86.

*Садиева Х. Р.*, доцент Таразского государственного университета им. М. Х. Дулати,  
кандидат технических наук  
*Бишимбаева Г. К.*, профессор АО «Национальная атомная компания «КазАтомпром»,  
доктор технических наук  
*Умбетова Ш. М.*, доцент Казахского Национального исследовательского  
технического университета им. К. И. Сатпаева, кандидат технических наук  
*Матеева С. З.*, доцент Таразского государственного университета им. М. Х. Дулати,  
кандидат химических наук  
*Джумабекова Г. Б.*, доктор PhD, доцент Таразского государственного университета  
им. М. Х. Дулати  
*Сейсебаев А. М.*, магистр, директор ТОО «Инновационные технологии Наукастрой»  
*Атенов Е. И.*, магистр, инженер-технолог Таразского государственного университета  
им. М. Х. Дулати

## **ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФИДА И ПОЛИСУЛЬФИДА ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОЙ СЕРЫ ТЕНГИЗСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

*При создании отечественного производства сульфидов, полисульфидов и тиосульфатов натрия, калия, лития, кальция, бария на основе разработанной технологии из тенгизской серы можно получить дешевые качественные продукты с одновременным решением экологических проблем.*

**Ключевые слова:** тенгизская сера, обессеривание нефти, получение сульфидов и полисульфидов щелочных, щелочноземельных металлов.

Ведущая роль в экономике Казахстана отводится интенсивному развитию нефтегазовой промышленности. Наличие в основной массе углеводородного сырья большинства месторождений Западного Казахстана агрессивных серосодержащих соединений создает трудность при добыче, транспортировке, хранении и его переработке, обессеривании нефти и нефтепродуктов.

Одним из крупных месторождений нефтегазового сырья республики является Тенгизское. Тенгизская нефть представляет собой легкий высококачественный продукт, однако она является высокосернистой. Содержание сероводорода в ней колеблется от 20 до 30 % (по объему количество общей серы составляет около 1 масс. % меркаптанов, сульфидов и дисульфидов – до 0,1 масс. %).

В процессе обессеривания нефти происходит расщепление сераорганических соединений с образованием сероводорода, большая часть которого улавливается и перерабатывается в элементную серу. При годовой производительности 3 млн т стабильной сырой нефти ежедневно вырабатывается около 1 000 т серы. На Тенгизском комплексе на площадке хранения серы ее скопилось более 8 млн т. Неизбежным следствием этого является

техногенное воздействие скопившейся элементарной серы и сероводорода на объекты окружающей среды [1].

Среди промышленно освоенных и наиболее распространенных способов извлечения серы из нефти и жидких нефтепродуктов является метод гидроочистки. Химический механизм процесса заключается в разрыве связи C–S в сераорганических соединениях и присоединений водорода к полученным радикалам с образованием сероводорода и углеводорода.

Элементарная сера, производимая в Тенгизе, получается в результате переработки кислых нефти и газа. Термин «кислый» означает, что получаемые в ходе добычи газ и нефть содержат в своем составе сероводород (H<sub>2</sub>S). Этот кислый газ и (или) нефть «обессериваются» путем удаления сероводорода. В периоды перепроизводства серы и низкого спроса на нее единственной возможностью для производителей является хранение серы в ожидании улучшения ситуации на рынке.

Вместе с тем сера является ценным сырьем для получения органических и неорганических тиосоединений. С каждым годом возрастает потребность в таких тиосоединениях, как сульфиды, полисульфиды и тиосульфаты щелочных металлов, широко применяемых в химической, кожевенной, металлургической и других отраслях промышленности.

Продукт сероочистки нефтегазового сырья Тенгизского месторождения – тенгизская сера имеет химический состав, масс. %: S (78,61), C (8,22), H (1,95), N (–0,69), O<sub>2</sub> (10,51), а также неорганические примеси, масс. %: Cr (0,05), Si (0,01), Mg (0,001), Cu (0,0005), Fe (0,0005) [2].

Как видно из химического состава тенгизской серы, в ее состав, в отличие от элементарной серы, входят органические примеси. Это подтверждается хроматографическим анализом водно-спиртовой вытяжки из тенгизской серы.

Для решения проблемы рационального использования техногенного сырья – тенгизской серы необходимо знать молекулярный состав ее органической составляющей. В связи с этим исследовался данный состав.

Анализ водной вытяжки путем десятикратной экстракции горячей дистиллированной водой в аппарате Сокслета продукта сероочистки нефтей Тенгизского месторождения методом газожидкостной хроматографии с масс-спектроскопическим детектированием на хромато-масс-спектрометре Hewlett & Packard 5890/5972 показал наличие в его составе органических компонентов. Результаты хроматографического анализа экстракта части тенгизской серы представлены в табл. 1.

Таблица 1

Относительное содержание соединений в органической фракции экстракта тенгизской серы

№ п/п	Время удержания, мин	Соединение	Относительное содержание, %
1	14.88	Октановая кислота	0,16
2	16.41	Нонановая кислота	0,24
3	17.81	Декановая кислота	0,19
4	18.56	3, 3, 5-триметилциклогексанол	0,04
5	19.70	Пентадекан	0,03
6	20.43	Додекановая кислота	0,24
7	20.63	Альфа 3-циклогексано 1-метанол	0,06
8	22.02	2, 6, 10, 14-тетраметилпентадекан	0,30
9	22.52	Тетрадекановая кислота	0,54
10	22.90	Октадекан	0,45

№ п/п	Время удерж., мин	Соединение	Относит. содержание, %
11	23.42	3-гексадецен	0,40
12	23.75	Нонадекан	1,49
13	23.87	2, 6, 11-триметилгептадекан	0,87
14	24.11	9-гексадеценная кислота	1,33
15	24.32	1, 2-бензенидикарбоновая кислота	3,59
16	24.54	Эйкозан	1,47
17	24.68	7-циклогексилтридекан	1,23
18	24.85	3-метилэйкозан	1,60
19	25.12	10-метилэйкозан	3,35
20	25.27	Генэйкозан	1,59
21	25.40	11-трикозен	1,32
22	25.58	Олеиновая кислота	2,84
23	25.71	Октадекановая кислота	3,38
24	25.96	Докозан	2,12
25	26.22	2, 6, 10, 15-тетраметилнонадекан	1,98
26	26.40	2-метилдокозан	2,80
27	26.66	Трикозан	2,10
28	26.80	2-метилэйкозан	1,44
29	26.97	3-метилтрикозан	3,72
30	27.41	Тетракозан	1,92
31	27.59	2, 6, 11-триметилгенэйкозан	2,14
32	28.23	Пентакозан	2,71
33	29.19	Гексакозан	2,25
34	29.84	Октакозан	0,61
35	30.30	Нонакозан	0,84

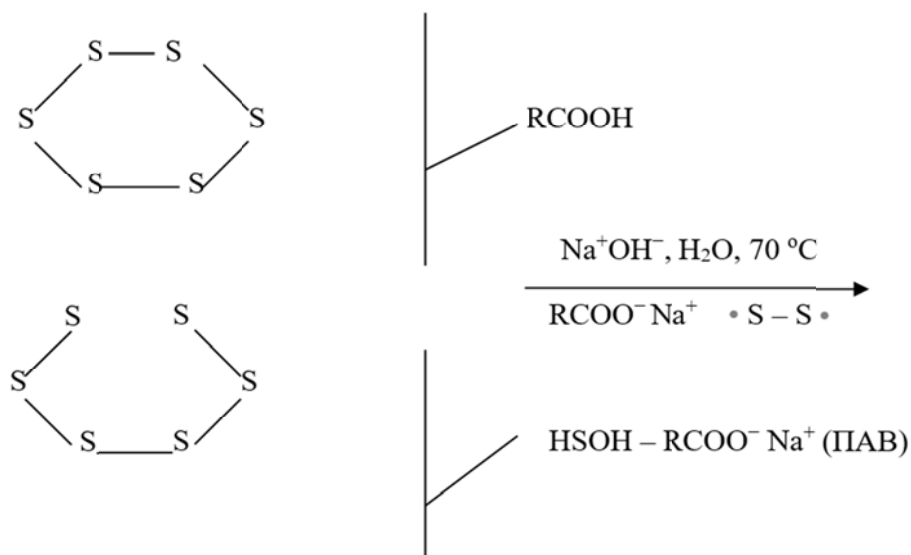
Как видно из табл. 1, в составе продукта сероочистки высокосернистого нефтяного сырья Тенгизского месторождения присутствуют в виде примесей более 30 видов органических соединений, основными компонентами которых являются парафины ( $C_8-C_{22}$ ), насыщенные и ненасыщенные карбоновые кислоты с числом углеродных атомов от 8 до 19, а также циклические соединения, содержащие алкильные заместители нормального строения.

Большинство органических соединений, присутствующих в составе тенгизской серы, представляет собой составляющие компоненты нефти – алканы, алкены, циклоны, арены, привнесенные в неизменном виде в процессе ее обессеривания. В то же время следует отметить наличие в ее составе карбоновых кислот. Их присутствие в составе тенгизской серы может быть связано с химическими превращениями некоторых составляющих нефтяного сырья в процессе ее обессеривания на стадии окисления сероводорода, а также под действием атмосферного кислорода и влаги при длительном ее хранении на открытом воздухе.

Такое отличие может быть обусловлено тем, что тенгизская сера по происхождению является нефтяной серой, это подразумевает, что органические примеси находятся не просто в смеси с ней, а в абсорбированном, причем хемосорбированном, состоянии на ее поверхности, возможно, за счет образования ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму. Донорами могут выступить, например, карбоксилат-анионы карбоновых кислот, а акцептором серы – свободные *d*-орбиты. Из всех органических примесей в составе серного отвала карбоновые кислоты являются растворимыми в воде соединениями, а в щелочных растворах они образуют соли карбоновых кислот, натриевые соли которых являются поверхностно-активными веществами (ПАВ).

Как было показано, сера в продукте сероочистки представлена смесью различных ее форм, в основном в виде  $S_2$  и  $S_6$ . В водном растворе щелочи нуклеофильные гидроксил-ионы способствуют разрыву колец  $S_6$ ,  $S_8$ , тем самым активируя атомы серы. Низшие неустойчивые

молекулы серы  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$  характеризуются высокой реакционной способностью, обусловленной существованием их в виде бирадикалов S-S. Адсорбированные на поверхности этих частиц гидрофильные карбоксилат-ионы ПАВов способствуют смыванию гидрофобных углеводородов с поверхности, внося вклад как дополнительный нуклеофильный агент в активацию атомов серы, инициируя и усиливая процесс растворения серы, который происходит по следующей схеме:



Существование серы в продукте сероочистки тенгизской нефти в виде низших молекулярных форм способствует накоплению (S-S) активированных частиц и преимущественному образованию полисульфидной формы серы за счет облегчения их присоединения к сульфид-ионам, благодаря их высокой реакционной способности, по реакции (2). Таким образом, адсорбированные на поверхности продукта сероочистки тенгизской нефти карбоновые кислоты в щелочных растворах образуют ПАВы, которые оказывают интенсифицирующее действие на растворение серы и вымывающее действие на гидрирование органических соединений.

Использование в качестве серосодержащего реагента продукта сероочистки тенгизской нефти позволяет исключить перемещение дефицитной товарной элементной серы. Вследствие того, что сера в отходе имеет высокую дисперсность, исключается необходимость дополнительного его измельчения. Это позволяет упростить и удешевить процесс получения тиосоединений.

Растворение серы в щелочных растворах является одним из основных способов получения таких тиосоединений, как тиосульфаты, сульфиды, полисульфиды [3]. С целью выяснения целесообразности использования тенгизской серы для получения полисульфидов, сульфидов и тиосульфатов натрия в настоящей работе исследовали кинетику ее растворения в 2-мольном растворе NaOH (табл. 2). Отличие в составе тенгизской серы положительно сказывается на его растворении в щелочных растворах, выходе продуктов – полисульфидов, сульфидов, тиосульфатов и степени полисульфидности полисульфидов. Повышение температуры реакции (с 50 до 70 °С) приводит к увеличению содержания полисульфида,

сульфида и тиосульфата натрия в производном растворе, а также степени полисульфидности (*n*) полисульфидов до 2,8 – для тенгизской и до 2,2 – для элементной серы. В результате процесса в первые минуты образуется тиосульфат натрия, затем, через 5–20 мин, в зависимости от температуры начинается образование полисульфида и моносulfида, и растворы при этом окрашиваются в желто-коричневый цвет.

Следует отметить, что в случае тенгизской серы образуется преимущественно полисульфидная сера, при этом соотношение образующихся форм серы поли-, моно-, тио- соответствует их процентному соотношению 72 : 24 : 4.

При использовании же реактивной серы – соответственно 28 : 13 : 59, т. е. в основном образуется тиосульфатная сера.

Таблица 2

Результаты анализа продуктов взаимодействия тенгизской и реактивной серы в 5-мольном растворе NaOH

Температура, °C	Время, ч	Концентрация раствора, г/л							
		Тенгизская сера				Реактивная сера			
		Na <sub>2</sub> S <sub>n</sub>	Na <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N	Na <sub>2</sub> S <sub>n</sub>	Na <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n
50	1	0	0	7,04	-	0	0	11,52	-
	2	10,5	2,16	10,56	0,7	0	0,96	24,9	-
	3	13,78	7,6	11,56	0,9	5,56	3,44	25,26	0,9
	4	27,52	8,88	11,84	1,5	9,76	6,16	27,2	1,7
	5	70,5	11,6	6,2	2,0	14,44	10,16	27,52	2,0
	6	80,6	14,72	4,7	2,1	19,04	13,44	30,5	2,0
70	1	10,53	2,88	4,72	-	0	0	32,0	-
	2	25,32	3,68	13,92	2,0	5,12	4,56	33,6	0,5
	3	29,08	6,16	22,24	2,2	13,36	5,3	55,68	1,4
	4	38,48	24,0	6,4	2,4	25,6	12,88	64,0	2,0
	5	66,8	24,0	6,4	2,4	25,6	12,88	64,0	2,0
	6	99,8	34,4	5,3	2,8	30,4	13,76	63,6	2,2

Экспериментальные исследования по предварительному смачиванию показали (табл. 2), что обработка тенгизской серы 0,5 %-ным раствором сульфида натрия оказывает значительный эффект на процесс ее растворения в 2-мольном растворе гидроксида натрия, заключающийся в увеличении выхода полисульфидов и их степени полисульфидности в сравнении с аналогичным процессом без предварительного смачивания. При этом значительно меняется соотношение образовавшихся продуктов: содержание полисульфида натрия в 2–2,2 раза больше, а тиосульфата натрия – в 1,8–2,0 раза меньше, чем при проведении процесса без смачивания.

Так, процентное соотношение образовавшихся форм серы при 70 °C – полисульфида : моносulfида : тиосульфата натрия при смачивании серы составляет 65 : 23 : 11, а без него – 43 : 21 : 35, что свидетельствует об эффективности процесса с предварительной обработкой тенгизской серы раствором моносulfида натрия, поскольку целевым продуктом является полисульфидная форма серы.

Полисульфиды также используют в кожевенной промышленности и при флотации руд, и особенно в качестве средств борьбы с вредителями растений. Наиболее распространенным полисульфидным инсектофунгицидом является известково-серный отвар, содержащий полисульфиды кальция, реже применяются полисульфиды натрия или калия, называемые иногда серной печенью, а также аммония и бария, в том числе и сольбар. Токсичность полисульфидов объясняется действием свободной серы, выделяющейся при разложении препаратов на воздухе.



Существуют пролонгированные формы бактериальных препаратов низкой токсичности для защиты лесных насаждений и садовых культур от насекомых-вредителей и болезней. Полисульфиды используются в качестве микроудобрения для сельского хозяйства, позволяющего, в частности, улучшить качество зерна – повышается содержание клейковины, определяющей хлебопекарные свойства зерна.

Получение серосодержащих фунгицидов осуществляли взаимодействием тенгизской серы с известковой суспензией при нагревании и перемешивании растворов при температуре 85 °С с целью выяснения целесообразности использования тенгизской серы для получения полисульфидов, сульфидов и тиосульфатов кальция [4].

Водные растворы сульфида и полисульфида кальция называют известково-серным отваром (ИСО). ИСО – жидкость вишнево-красного цвета. Готовят путем смешения 2 частей серы по весу, 1 части извести и 17 частей воды и кипячения этой смеси в течение 50–60 мин.

В настоящее время рынок высокодисперсных серосодержащих препаратов (малотоксичных) – профилактические средства защиты насаждений универсального действия и микроудобрения – находится в неактуализированном состоянии. Ранее использовавшиеся серосодержащие препараты имели ряд существенных недостатков (смачивающиеся порошки серы – невысокая дисперсность, слеживаемость, неудобство применения рабочей формы из-за быстрого осаждения препарата), из-за чего они являются малоэффективными или вообще не применяются.

Сульфидный, гидросульфидный и полисульфидный растворы натрия и кальция являются перспективными экологически безопасными вариантами технологий обработки кожи и меха, применяются в качестве флотореагента для обогащения упорных золотосодержащих руд, в сельском хозяйстве – в качестве фунгицидов, в медицине – в качестве лекарства.

Таким образом, создание отечественного производства сульфида и полисульфида натрия и кальция на основе отходов сероочистки нефтегазового сырья – тенгизской нефти позволит получать дешевый высококачественный продукт с одновременным решением экономических проблем нефтепромысловых регионов Казахстана.

#### **Выводы**

1. Исследован молекулярный и химический состав продукта сероочистки нефтегазового сырья Тенгизского месторождения – тенгизской серы. Установлено, что в ее составе присутствуют органические примеси, основными компонентами которых являются алифатические и циклические парафины ( $C_8 - C_{22}$ ), а также карбоновые кислоты.
2. Предложен механизм получения тиосоединений на основе тенгизской серы, заключающийся в образовании в щелочных и щелочноземельных растворах адсорбированных на ее поверхности ПАВов, способствующих вымыванию органических примесей и интенсификации процесса растворения.
3. Ускоряющее действие щелочи объясняется способностью гидроксид-ионов активировать атомы серы, в результате чего образуются промежуточные соединения – полисульфиды, которые катализируют процесс образования тиосульфата натрия.
4. Предложены способы получения полисульфида натрия и кальция из тенгизской серы – отхода сероочистки нефтегазового сырья.

### Список литературы

1. *Драйден Р. Л.* Хранение новой серы и охрана окружающей среды // Нефть и газ Казахстана. 1997. № 2. С. 126–129.
2. *Садиев Х. Р., Бишимбаева Г. К.* Получение тиосульфата натрия из тенгизской серы // Химическая наука как основа развития химической промышленности Казахстана в XXI веке : тез. докл. междунар. симпозиума, посвященного 100-летию со дня рождения акад. А. Б. Бектурова. Алматы, 21–23 ноября 2001 г. С. 88–89.
3. *Умбетова Ш. М.* Синтез и применение полисульфидов и тиосульфатов щелочных металлов на основе продукта сероочистки тенгизской нефти : автореферат дис ... канд. техн. наук. Алматы, 2002. С. 6–10.
4. *Садиева Х. Р., Бишимбаева Г. К., Джусипбеков У. Ж., и др.* Инновац. патент 2012/0587.1: «Способ получения известково-серного отвара из серосодержащих веществ». А. с. № 79096.

*Требухов С. А., Марки И. А., Ниценко А. В., Требухов А. А., Тулеутай Ф. Х.*  
Акционерное общество «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»,  
г. Алматы, Республика Казахстан

## **ТЕХНОЛОГИЯ РАФИНИРОВАНИЯ ЧЕРНОВОГО СЕЛЕНА С ПОЛУЧЕНИЕМ МАРОЧНОГО МЕТАЛЛА**

*Разработанная в АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» безреагентная, вакуумтермическая технология извлечения селена из некондиционных селенсодержащих материалов, производимых металлургическим комплексом ТОО «Корпорация Казахмыс», ориентирована на переработку промпродуктов с получением марочного товарного металла с высокой добавленной стоимостью, востребованного на всех мировых рынках металлов. Технология предусматривает не только переработку черного селена, но и вовлечение в металлургический передел таких отвальных продуктов, как пыли рукавных фильтров аффинажного производства и шламы сернокислотного производства. Технология апробирована в укрупненном масштабе на имеющейся в АО «ЦНЗМО» пилотной вакуум-дистилляционной установке, результаты технологических испытаний показали надежную работу всего оборудования в целом, высокую эффективность технологии и низкую себестоимость металлургического передела. При этом с нелетучими остатками от вакуумной дистилляции дополнительно были возвращены в производство драгметаллы, содержащиеся в исходном черновом селене. До настоящего времени производство по получению рафинированного селена в Казахстане отсутствует.*

**Ключевые слова:** селен, вакуум, рафинирование, дистилляция, технология, драгметаллы, оборудование, участок.

Казахстан обладает значительными запасами минерального сырья редких металлов, в том числе и селена. На крупных предприятиях металлургического комплекса Республики Казахстан селен получают в некондиционном виде, как побочный продукт основного производства. Объемы производства для рафинированных металлов в мире переживают кризисный спад ввиду резкого снижения цен. Однако мировое производство металлов за последние 5 лет выросло на 28 %. Объем производства селена в мире составляет 2,0 тыс. т в год, что равно 0,02 % доли на рынке металлов, основным мировым потребителем которого является Китай [1]. В настоящее время основным сырьевым источником селена являются анодные шламы медеэлектролитных производств. Производство селена в Казахстане составляет порядка 60–70 т в год [2].

Производство редких металлов повышенной чистоты является актуальной задачей не только металлургической промышленности Республики Казахстан, но и всех стран-членов ЕвразЭС, так как необходимость в получении продукции с высокой добавленной стоимостью определяет укрепление промышленного и оборонного потенциала этих стран.

Селен, главным образом, применяется в полупроводниковой технике, в стекольной промышленности, при вулканизации каучука, в фотографии и при изготовлении некоторых оптических и сигнальных приборов. С развитием полупроводниковой техники требования к чистоте селена повышаются. Особенно нежелательными примесями в селене являются

мышьяк, ртуть, висмут, медь, никель, теллур, сера. Установлено, что примеси многих металлов, введенных в виде селенидов даже в малых концентрациях (0,1–0,01 масс. %), вызывают ослабление выпрямляющего действия выпрямителей. Так, например, медь и никель резко понижают коэффициент выпрямления [3].

Трудность очистки селена от многих примесей обусловлена его высокой активностью [4], поэтому разрабатываются разнообразные схемы и аппараты, обеспечивающие резкое увеличение его производства и улучшение качества [5]. Для получения высокочистого селена используют селен технических марок. Требования по содержанию примесей в высокочистом селене определяются областью его применения.

В АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» (Республика Казахстан, г. Алматы) разработана экологически безопасная, безреагентная технология рафинирования чернового селена [6, 7] с получением марочного металла, соответствующего марке СТ0 по ГОСТ 10298–79 [8]. Крупнейшим производителем в Казахстане чернового селена, содержащего в среднем около 80 % основного компонента, является ТОО «Корпорация Казахмыс» с объемом производства около 60,0 т в год. В связи со снижением мировых цен на металлы возникла необходимость повышения качества товарного селена, получаемого из медеэлектролитных шламов Джекказганского и Балхашского медеплавильных заводов ТОО «Казахмыс Смэлтинг», путем использования разработанной вакуум-дистилляционной технологии. Апробация технологии в укрупненном масштабе на имеющейся в АО «ЦНЗМО» пилотной вакуум-дистилляционной установке на реальном сырье, производимом ТОО «Корпорация Казахмыс», показала высокую эффективность технологии и надежную работу всего оборудования в целом, а также низкую себестоимость металлургического передела. При этом с нелетучими остатками от вакуумной дистилляции дополнительно были возвращены в производство драгметаллы, содержащиеся в исходном черновом селене [9].

Разработанная технологическая схема получения марочного селена методом вакуумной дистилляции приведена на рис. 1, которая предусматривает первичную плавку чернового селена в печи приемной плавки с использованием метода фильтрации расплава при температурах 450–480 °С. Далее полученный расплав поступает на вакуумную дистилляцию. Дистилляция проводится при температурах: в испарителе 410–440 °С, в конденсаторе – 200–220 °С и давлении в системе 0,13–0,67 кПа, при этом селен возгоняется, пары его фильтруются через специально установленный фильтр в паропроводе и затем конденсируются в зоне более низких температур. При этом получается селен с содержанием основного компонента не менее 99,9–99,99 %. По требованию потребителя рафинированный селен может производиться в виде гранул, слитков или в порошкообразной форме.

Применительно к условиям Балхашского медеплавильного завода ТОО «Казахмыс Смэлтинг» разработано принципиальное аппаратное оформление процесса рафинирования чернового селена (рис. 2), рассчитаны габаритные размеры нестандартизированного оборудования, произведен мониторинг представленного на рынке стандартного оборудования и выданы рекомендации по его использованию, составлено техническое задание на проектирование производственного участка по вакуум-дистилляционному рафинированию чернового селена и разработана конструкторская документация на пилотную установку. При этом учитывались требования к планируемому производству и исходные данные для разработки нестандартизированного вакуумного оборудования, полученные в техническом задании от ТОО «Корпорация Казахмыс», предусматривающие:

- производительность участка – 5 000 кг товарного рафинированного селена в месяц с возможностью увеличения производительности на 15 %;
- содержание основного компонента в черновом селене 60–80 %;
- влажность исходного черного селена до 30 %.

Для эффективной работы всего оборудования при расчете габаритных размеров печей учитывался тот факт, что теплопередача в вакууме значительно ниже, чем при обычных условиях, тем более в процессе дистилляции исключен процесс теплопередачи излучением, так как температура дистилляции не превышает 450 °С.

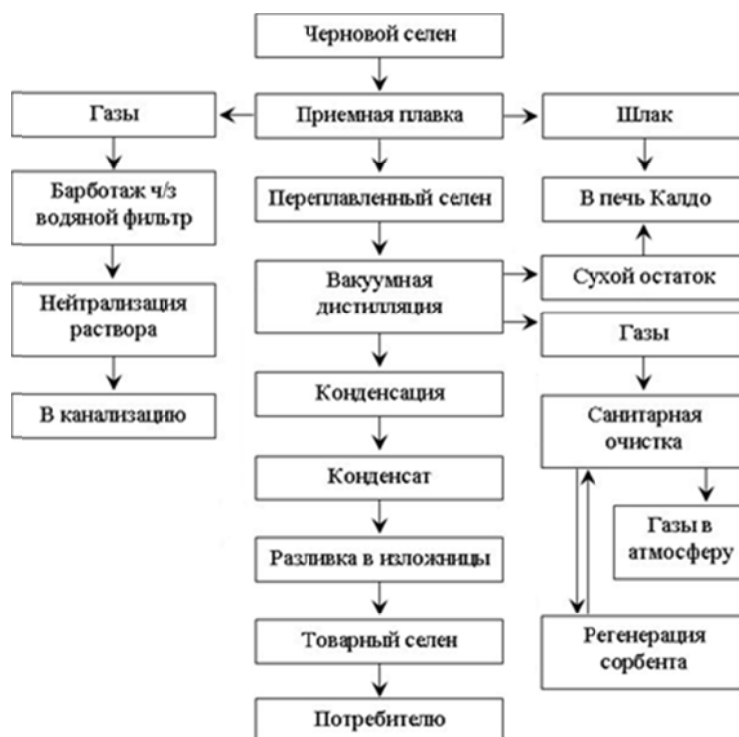


Рис. 1. Технологическая схема получения технического селена из черного методом вакуумной дистилляции

Для повышения производительности вакуум-дистилляционного аппарата предложено использовать две печи приемной плавки, установленных параллельно и работающих поочередно. В соответствии с требованиями ТБ загрузка черного селена в печь приемной плавки должна осуществляться при температуре печи менее 100 °С во избежание выбросов паров селена при загрузочно-разгрузочных операциях. При этом время остывания печи от рабочей температуры до 100 °С составляет от 8 до 12 часов. Поочередная работа печей приемной плавки сводит на минимум лимитирующую стадию процесса – остывание печи, необходимую для проведения загрузочно-разгрузочных операций, а также увеличивает производительность оборудования до 150,0 т/год по исходному сырью.

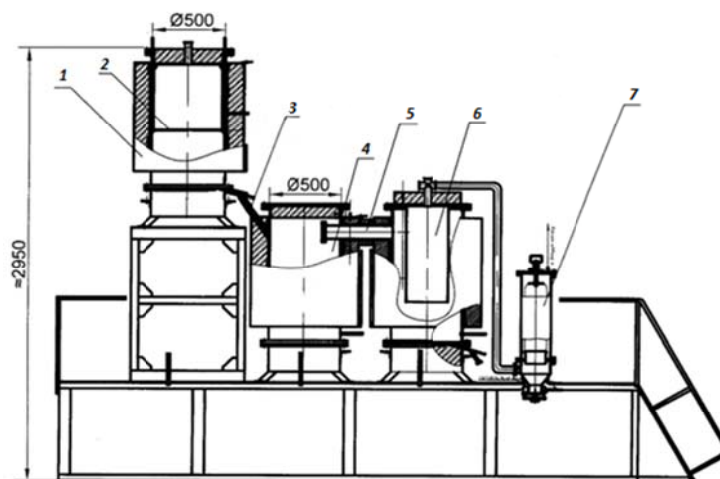


Рис. 2. Схема оборудования для вакуум-дистилляционного рафинирования технического селена: 1 – печь приемной плавки; 2 – «ложное дно» в печи; 3 – обогреваемый трубопровод; 4 – испаритель; 5 – паропровод; 6 – конденсатор; 7 – рукавный фильтр

Установка состоит из печи приемной плавки (1), в нижней части которой размещено ложное дно в сетке из нержавеющей стали (12X18H10T) с размером отверстий 0,5·0,5 мм (2), через которое расплав фильтруется, при этом происходит его предварительная очистка от тугоплавких соединений. Предварительно очищенный расплав по обогреваемому трубопроводу (3) поступает в вакуумный испаритель (4), соединенный обогреваемым паропроводом (5) с конденсатором (6). Паропровод снабжен фильтрующим элементом, выполненным из пористого материала, имеющего большую термостойкость. Рукавный фильтр (7), установленный перед входом в вакуумный насос, обеспечивает улавливание мелкодисперсного селена, образующегося в результате объемной конденсации его пара.

Таким образом, создаваемая на производственных площадях Балхашского медеплавильного завода ТОО «Казахмыс Смэлтинг» вакуум-дистилляционная установка позволит рафинировать весь объем производимого черного селена с дополнительным вовлечением в металлургический передел таких селенсодержащих промпродуктов, как пыли рукавных фильтров аффинажного производства (содержание селена более 40 %) и шламов сернокислотного производства (содержание селена до 10 %).

### Список литературы

1. Мировой рынок селена / MetalResearch, International metallurgical research group. 2013, август. 40 с.
2. Аналитический обзор. Рынок селена 2012: Мировой рынок и рынок Казахстана / MetalResearch, International metallurgical research group. 2012, апрель. 29 с.
3. Актуальные проблемы электронного приборостроения : труды междунар. науч.-практ. конф. АПЭП-2010. Саратов, 22–23 сентября 2010 г. 516 с.
4. Исакова Р. А., Резняков А. А., Спивак М. М. Рафинирование селена. Алма-Ата : Наука, 1975. 107 с.
5. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М. : Высшая школа, 1961. 286 с.

6. Патент РК 12098, МПК<sup>7</sup> С22В 9/04. Способ рафинирования легколетучих химических элементов вакуумной дистилляцией и аппарат для его осуществления / Храпунов В. Е., Исакова Р. А., Володин В. Н., Требухов С. А. и др. ; заявитель и патентообладатель Ин-т мет. и обогащения. № 2001/1091.1 ; заявл. 06.10.00 ; опубл. 14.10.05. Бюл. № 10. 5 с.
7. Инновационный патент РК 27273, МПК<sup>7</sup> С22В 9/04, С22В 61/00. Установка для рафинирования черного селена вакуумной дистилляцией / Храпунов В. Е., Требухов С. А., Абишева З. С. и др. ; заявитель и патентообладатель АО «ЦНЗМО». № 2012/1248.1 ; заявл. 22.11.12 ; опубл. 15.08.13. Бюл. № 8. 4 с.
8. ГОСТ 10298–79. Селен технический. Технические условия. ИУС № 4. 2004.
9. Храпунов В. Е., Требухов С. А., Марки И. А. и др. Укрупненные испытания вакуум-дистилляционного рафинирования некондиционного черного селена // Цветные металлы. 2013. № 7. С. 75–80.

*Тлебаев М. Б.*, доктор технических наук., профессор  
*Айтбаева З. К.*, преподаватель,  
Таразский государственный университет им. М. Х. Дулати

## **ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ – СОЛОМЫ И ПТИЧЬЕГО ПОМЕТА МЕТОДОМ АЛЛОМЕТРИЧЕСКОЙ ГАЗИФИКАЦИИ В КОНСТРУИРОВАННОМ ГАЗОГЕНЕРАТОРЕ**

*В статье рассматривается разработка одностадийного процесса газификации, получение альтернативной энергии из возобновляемого сырья – соломы и птичьего помета с применением доступных катализаторов, методом аллометрической газификации в специально-аппаратурно оформленном газогенераторе.*

**Ключевые слова:** альтернативная энергия, солома, птичий помет, аллохимический газогенератор, катализатор, метан, биоорганическое удобрение и утилизация.

**Производство альтернативной энергии** из биомассы приводит к отводу сельскохозяйственных площадей под производство энергетических растений, а не продовольственных культур. Это влечет рост цен на основные продукты питания во всем мире, в том числе и в Казахстане. В этом случае безответственным является производство электроэнергии, тепла и биогумита из биомассы.

В статье предлагается использовать сельхозотходы – солому с животноводческих ферм, птичий помет с птицефабрик как возобновляемое сырье при производстве альтернативной энергии в газогенераторе. Во многих хозяйствах они скапливаются в непригодных местах, теряют свои ценные качества как сырье для производства энергии, органических удобрений и становятся источником загрязнения окружающей среды [1, 2].

Обоснование выбранного подхода также связано с быстротой получения электроэнергии, тепла и биогумита из сырья (отходов, помета, навоза, соломы, угля, попутного газа) в газогенераторе, нежели его получение ферментацией мезофильными бактериями в силосных емкостях в течение нескольких дней с высокой стоимостью продукции, а также с законом «О государственном регулировании производства и оборота биотоплива», подписанным Президентом Республики Казахстан Н. А. Назарбаевым. Целью закона является охрана окружающей среды, развитие производства и оборота альтернативной энергии, обеспечение продовольственной безопасности государства при ее производстве.

**Научная новизна** в данной работе заключается в том, что:

- компонентами синтетического газа являются различные эфиры муравьиной кислоты со спиртами различной структуры;
- при синтезе газа используется последовательность химических процессов, в которых предыдущая стадия таким образом расходует компоненты сырья, что последующая стадия происходит в более оптимальных условиях состава реакционной смеси;



- при получении синтез-газа используются доступные катализаторы, снижающие температуры процесса конверсии соломы в синтез-газ;
- минерализованный остаток используется как удобрение, непрореагировавший газ применяется для энергоснабжения процесса, что позволяет отнести процесс получения синтетического газа к безотходному процессу.

Для решения поставленных задач применялись методы синтеза сложных эфиров, катализаторов на основе ионных жидкостей, математические методы моделирования химических процессов и прогнозирования свойств веществ с заданной структурой, испытание потребительских свойств газа на специализированных стендах. Получение газа из возобновляемого сырья – соломы и птичьего помета с повышенным содержанием метана в одностадийном процессе газификации позволит в несколько раз снизить стоимость по сравнению с биогазовой установкой.

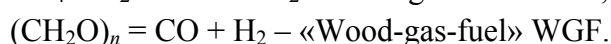
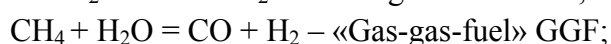
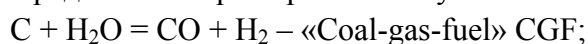
Данный фактор является решающим в проведении экспериментальных исследований в научном процессе и крестьянско-фермерскими хозяйствами и птицеводческими предприятиями. Внедрение модифицированного газогенератора и технологии, использующие доступные катализаторы из местного сырья с низкой стоимостью и высокими показателями, позволят [3–5]:

- использовать технологии получения возобновляемых источников энергии для производственных и бытовых нужд крестьянско-фермерских хозяйств и птицеводческих предприятий Южно-Казахстанского региона;
- получать экологически чистое и высокоэффективное концентрированное универсальное биоорганическое удобрение для естественного восстановления утраченного плодородия почв.

Полученные результаты в рамках данного проекта помогут открыть в науке новые направления развития в области биотехнологии и переработки вторичных ресурсов.

**Сущность предложения** заключается в применении метода аллометрической газификации сырья (отходов, помета, навоза, соломы, угля, попутного газа) и превращении его в синтез-газ, с последующим получением минерального удобрения – биогумита, электроэнергии и тепловой энергии.

Предлагается три варианта получения синтез-газа:



Проведение процесса газификации при температуре более 1 000 °С и переработки сырья в высокотемпературной области более 2 секунд позволяет:

1. Провести карбонизацию или обугливание:



2. Образовать синтез-газ:



Для достижения цели в технологии каталитической гидратации при генерации газа предполагается использовать аллохимические газогенераторы нужной мощности, которые можно подключать поэтапно, по мере освоения ресурса.

Аллохимический газогенератор представляет собой реакторный аппарат с обогреваемой рубашкой. Нагрев осуществляется за счет части выделяющихся газов, путем их сжигания в газовых горелках. Подача сырья осуществляется непрерывно через шлюзовую

камеру сверху, минерализованный остаток отбирается снизу. Используется принцип противотока, при этом газы, синтезированные в верхней части реактора, проходят через раскаленный минерализованный остаток внизу реактора. С учетом определенных кинетических параметров объем рабочей камеры аллохимического газогенератора составляет 1,6 куб. м.

С учетом обогреваемой рубашки размеры аппарата составляют Д : Ш : В = 2 : 2 : 3 м. В результате переработки из одной тонны куриного помета в час при каталитической гидратации в газогенераторе будет получено:

- энергии в виде горючего газа – 825 кВт. При генерации энергии получится около 500 кВт электроэнергии и до 200 кВт тепловой энергии;
- концентрата (мин. остаток) – 18 % от 1 т/час, содержащего 26 % массы фосфора, 18 % кальция, 15,6 % калия, 380 мг/кг железа, 128 мг/кг цинка и 118 мг/кг марганца.

При переработке одной тонны соломы с животноводческих ферм при каталитической гидратации в газогенераторе будет получено 424,2 куб. м природного газа.

При этом основными задачами государственного регулирования производства альтернативной энергии определены:

- снижение уровня выбросов загрязняющих веществ в атмосферу;
- увеличение объемов производства и экспорта товаров с высокой добавленной стоимостью;
- поддержка проведения научных исследований и внедрение передовых наукоемких технологий в производстве альтернативной энергии;
- введение норм, позволяющих определять предельные объемы мощностей по производству синтетического газа и устанавливать квоты на пищевое сырье, используемое для последующей переработки.

Правительство Республики Казахстан рассматривает производство альтернативной энергии в качестве нового, прорывного направления, позволяющего вывести сельхозпроизводство на новый технологический уровень, обеспечивающий многократный рост его эффективности, увеличить экспорт продукции с высокой добавленной стоимостью.

Получение газов с повышенным содержанием метана в одностадийном процессе газификации позволяет снизить стоимость оборудования, следовательно, и себестоимость полученной продукции, что является решающим фактором в приобретении данного оборудования научными подразделениями, сельскохозяйственными предприятиями.

Полученные результаты помогут открыть в науке новые направления развития в области биотехнологии и переработки вторичных ресурсов, позволяющие:

- использовать инновационные технологии получения альтернативной энергии из возобновляемых источников энергии для производственных и бытовых нужд крестьянско-фермерских хозяйств и птицеводческих предприятий Южно-Казахстанского региона;
- получать экологически чистое и биоорганическое удобрение для естественного восстановления утраченного плодородия почв.

## Список литературы

1. Шинкарев П. П., Карцев М. С., Катков Д. А. Газификация как одна из наиболее эффективных технологий получения электрической и тепловой энергии из биомассы //

- Энергетика в глобальном мире. Энергоэффективные и экобезопасные технологии 21 века. Ч. 5 : Возобновляемые и альтернативные источники энергии : тез. междунар. науч. конгресса. 2010. С. 194–195.
2. *Rabinovitch V., B. Sc., CMfg.E.* Канадская технология утилизации куриного помета. Canada, 2012. С. 111–112.
  3. *Тлебаев М. Б.* Исследования по получению биотоплива из возобновляемого сырья – соломы и птичьего помета методом аллометрической газификации» // Вестн. ТарГУ. 2012. № 2. С. 50–53.
  4. *Новиков О. Н.* Заявка № 2007111421, Российская Федерация МПК (2006.01) С07С69/06. Способ получения метилформиата / заявитель: Иркутская городская общественная организация «Экологическая группа». № 2007111421; заявл. 28.03.2007.
  5. *Тлебаев М. Б.* Разработка технологий получения биотоплива из возобновляемого сырья – соломы для двигателей внутреннего сгорания без изменения их конструкции» // Вестн. КазНТУ. 2012. № 1 (89).

## **МЕТОДЫ И СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПЕРВОМ И ВТОРОМ ПЕРЕДЕЛЕ ИЗ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕТРАДИЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ**

*В статье авторами предложен метод для извлечения углеводородов из рудных месторождений и продуктивных пластов (нефтеносные сланцы, нефтеносные пески, битуминозные песчаники, нефтезагрязненный грунт, отходы нефтепереработки и другие материалы, загрязненные органическими веществами). Технология извлечения углеводородов при помощи перекиси водорода и ультразвуковых колебаний широко и эффективно используется в ликвидации загрязненных земель органическими веществами при разработке новых нефтяных месторождений и старых после закрытия [1].*

**Ключевые слова:** углеводороды, нефть, нефтяные загрязнения, извлечение углеводородов.

Мировые разведанные запасы нефти в основном сконцентрированы на Ближнем Востоке. Пять ближневосточных стран обладают почти 2/3 глобальных запасов: Саудовская Аравия (25 %), Ирак (11 %), Объединенные Арабские Эмираты (9 %), Кувейт (9 %) и Иран (9 %). Вне Ближнего Востока самые большие нефтяные запасы имеют Венесуэла и Россия. Венесуэла обладает приблизительно 7 %, Россия — почти 5 % глобальных запасов нефти. Казахстан занимает 9-е место в мире по доказанным запасам нефти с показателем 39,8 млрд баррелей нефти и является вторым крупнейшим производителем нефти среди стран СНГ. Производство нефти в Казахстане составляет 1,76 млн баррелей/сутки или около 80 млрд т. Ожидается увеличение добычи нефти на 60 % к 2020 г.

Ускоренный рост добычи нефти и, соответственно, разведочное бурение, транспорт и переработка являются основными загрязнителями окружающей среды. Они отличаются большой землеемкостью, значительной загрязняющей способностью, высокой взрыво- и пожароопасностью. Химические реагенты, применяемые при бурении скважин, добыче и подготовке нефти, а также добываемые углеводороды и примеси к ним являются вредными веществами для растительного и животного мира, а также для человека.

В этом случае задача рекультивации нефтезагрязненных почв и грунтов – снизить содержание нефтепродуктов и находящихся с ними других токсичных веществ до безопасного уровня, восстановить продуктивность земель, утерянную в результате загрязнения, – является наиболее приоритетной, над которой работают многие ученые и предприятия.

В настоящее время разработан ряд методов ликвидации нефтяных загрязнений почвы, включающий механические, физико-химические, биологические методы. Наиболее перспективным способом обработки нефтезагрязненных грунтов является метод деструкции углеводородов с помощью микроорганизмов. Однако этот метод требует организации производства дорогостоящего нефтеразрушающего штамма («Путидойл», «Деворойл» и др.) и искусственного создания питательной среды в обрабатываемом грунте, что также является

дорогостоящей и трудоемкой задачей при больших объемах обработки. Очистка почв и грунтов в специальных установках путем пиролиза или экстракции паром дорогостояща и малоэффективна для больших объемов грунта. Требуются большие земляные работы, в результате чего нарушается естественный ландшафт, а после термической обработки в очищенной почве могут остаться новообразованные полициклические ароматические углеводороды – источник канцерогенной опасности. Недостатками термических способов являются высокая стоимость установок, сложность технологических схем и большая дымность вследствие выжигания нефти в зоне горения.

**Новизной метода** является то, что частицы минерального субстрата с налипшими молекулами углеводородов удерживаются во взвешенном состоянии в водной суспензии, содержащей окислитель, а именно перекись водорода, и транспортируются через отводящий трубопровод, который оснащен ультразвуковыми датчиками, где происходит смешивание звуковыми колебаниями. Реактор-трубопровод поддерживает контакт частиц минерального субстрата с налипшими молекулами углеводородов с суспензией, содержащей окислитель, на протяжении полного времени реакции. Отличие реактора-трубопровода от ранее применявшихся реакторов с открытыми резервуарами состоит в том, что он предотвращает преждевременный унос мелкодисперсных частиц минерального субстрата с налипшими молекулами углеводородов от окислителя до завершения реакции, поскольку во время реакции начинает изменяться их удельный вес из-за того, что кислород химически соединяется с молекулами углеводорода.

Коллоидная реакция и реакция на границе раздела фаз окислителя и поверхности частиц субстрата из горных пород, покрытых углеводородами, приводит к отделению углеводородов от частиц субстрата.

По результатам научно-исследовательских и лабораторных работ разработана технологическая схема извлечения углеводородов при помощи перекиси водорода и ультразвуковых колебаний.

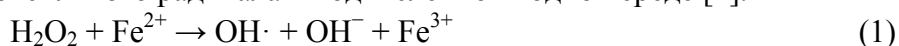
**Описание технологической схемы.** Углеводородсодержащие субстраты были добыты, раздроблены, размолоты и измельчены до частиц размером меньше 2 мм в диаметре (размер песка), далее они были смешаны с водой в баке реактора для образования водной суспензии с соотношением субстрата к воде в диапазоне от 1 : 2 до 1 : 1 по весу, а затем перекачаны насосом в резервуары для доведения до требуемых показателей температуры и рН.

Водную суспензию нагревают до температуры в диапазоне значений от 50 до 90 °С и обрабатывают реагентом для регулировки рН, расплавления парафинистых твердых углеводородов, снижения вязкости партии сырья и снижения плотности углеводородных фракций в партии сырья.

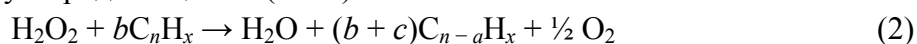
Несвязанные углеводороды, высвобожденные во время этого процесса, определяются как углеводородные остатки первого порядка. Раствор окисляющего реагента, чье содержание окислителя эквивалентно процентному содержанию перекиси водорода от 0,1 до 10 % по весу в водной фазе, закачивается дозировочным насосом в водную суспензию, предварительно обработанную до требуемых параметров (температуры и рН) и транспортируется через реактор-трубопровод, оснащенный ультразвуковыми преобразователями, где происходит смешивание со звуковыми колебаниями для ускорения реакции сепарации углеводородов.

Электростатически связанные углеводороды отсоединяются от поверхности более крупных частиц субстрата, и в особенности от тонкодисперсных частиц минерального субстрата с налипшими молекулами углеводорода в присутствии горячего окислителя. Результирующий выброс связанных углеводородов по причине расщепляющей окислительной реакции определяется как углеводородные остатки второго порядка.

Функцией горячего окислителя является окисление аллила и других углеводородных веществ до более легких нефтяных фракций при помощи хорошо известной реакции Фентона. Перекись водорода вступает в реакцию с повсеместно распространенными ионами железа с образованием гидроксильного радикала в подкисленной водной среде [2].



Образовавшиеся свободные гидроксильные радикалы ( $\text{OH}\cdot$ ) представляют собой чрезвычайно сильный окислитель, который постепенно вступает в реакцию с органическими соединениями посредством ряда реакций окисления. Во время протекания данного процесса реакции окисления продолжают разрушать органические компоненты ( $b$ ) с молекулами с длинной цепью (с  $n$  числом атомов углерода) на большее количество молекул ( $b + c$ ) с менее сложной и более короткой углеродной цепью ( $n - a$ ):



При избытке окислителя весь органический углерод может образовать молекулы  $\text{CO}_2$  в соответствии с химической формулой (3) (не уравновешенной):



Время реакции, температуру и количество окислителя в заявленном способе можно регулировать при помощи программируемых контроллеров. Управление этими параметрами ограничивает протекание реакции Фентона до разрушения относительно малого числа ковалентных связей, что фактически будет достаточным только для снижения среднего молекулярного веса битуминозных и/или керогеновых углеводородов с длинной цепью, у которых очень большой молекулярный вес, в начальной точке процесса до среднего веса углеводородов с более короткой цепью, которые обнаруживаются в углеводородных остатках первого и второго порядка. При объединении эти углеводородные остатки первого и второго порядка могут характеризоваться с химической точки зрения как вещество, схожее и приблизительно аналогичное сырой нефти, добываемой из традиционных углеводородных месторождений, нефтяных скважин.

Для достижения оптимальной эффективности способа резервуары последовательно заполняются и сливаются, формируя, таким образом, полунепрерывный или скользящий способ обработки партиями, чтобы бесперебойная обработка следующей партии сырья могла быть начата в реакторе-трубопроводе с достижением окончательного эффекта непрерывной выгрузки продукции.

При перекачке водной суспензии, содержащей окислитель, через реактор-трубопровод образуются отходящие газы внутри суспензии, которые собираются в сборнике отходящих газов, а суспензия перекачивается насосом в сепаратор, где происходит отделение органической фазы (углеводородов) от водной фазы благодаря разнице в относительной плотности веществ и выпаданием тяжелой твердой фазы под действием силы тяжести. Очищенная твердая фаза оседает на дне и удаляется для захоронения на полигоне, водный слой возвращается обратно в технологический процесс для повторного применения в качестве технологической воды, углеводороды же отделяются от водного слоя, поскольку они слипаются и всплывают наверх.

Извлеченная органическая фаза дополнительно подвергается перегонке для отделения и извлечения дистиллятного нефтепродукта с целью его повторного применения в процессе. Частично окисленный битум и кероген, извлеченный из фазы во время рассматриваемого способа, по существу не содержит остаточной воды и мелкодисперсных частиц, которые характеризуются содержанием углеводородных остатков, вырабатываемых во время ранее известных и применявшихся способов на известном уровне техники, и могут транспортироваться для дальнейшей переработки на другом объекте, таком как НПЗ.

**Важнейшим конкурентным преимуществом метода** является высокая степень извлечения углеводородов, достигающая 99 % за счет электростатической привязанности к поверхности субстрата, предотвращение преждевременного уноса мелкодисперсных частиц минерального субстрата с налипшими молекулами углеводородов от окислителя до завершения реакции, многократно превосходящая зарубежные аналоги.

Другим не менее важным преимуществом является удовлетворение потребностей подразделений крупных нефтегазовых компаний, обеспечивающих эксплуатацию нефтяных месторождений и охрану окружающей среды, включая задачи мониторинга загрязненных месторождений, их переработки с извлечением углеводородов и поставки их как сырья для НПЗ.

**В плане коммерциализации** рассматривается продажа инновационного патента № 88528, 2013 г. «Способ извлечения углеводородов при помощи перекиси водорода и ультразвуковых колебаний». Совместное продвижение его на рынок с научно-технологическими партнерами в России, Казахстане и Китае, заинтересованными в развитии нетрадиционных методов переработки битуминозных, керогеновых углеводородов к веществу, схожему с сырой нефтью, при помощи перекиси водорода и ультразвуковых колебаний. Полученный продукт отличается низкой стоимостью барреля нефти по сравнению со стоимостью сырой нефти, добытой из традиционных ресурсов, он более рентабелен при работе на базе объема добытой продукции (в баррелях) по сравнению с большинством способов извлечения углеводородов, существующих в настоящее время.

#### **Список литературы**

1. *Тлебаев М. Б.* Способ извлечения углеводородов при помощи перекиси водорода и ультразвуковых колебаний. Инновац. патент № 88528. 2013.
2. *Тлебаев М. Б.* Кинетика преобразования битуминозных, керогеновых углеводородов с длинной цепью реакций Фентона к веществу, схожему с сырой нефтью // Материалы междунар. конф. Туркестан, 2015.

*Тлеугабулов С. М.*, профессор, доктор технических наук

*Абилов С. Б.*, кандидат технических наук

*Тажиев Е. Б.*, докторант

*Джантуреев А.*, профессор, кандидат технических наук,

Казахский Национальный исследовательский  
технический университет им. К. И. Сатпаева

*Исупов Ю. Д.*, председатель Нижнетагильского  
городского Совета Всероссийского общества  
изобретателей и рационализаторов

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН И УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА РФ**

*На основе анализа металлосодержащих промышленных отходов показана перспективность переработки отходов для извлечения легирующих и редкоземельных металлов. Выполнены экспериментальные исследования по пирометаллургической переработке хром- и ванадийсодержащих промышленных отходов. Разработана технология подготовки металлоксид углеродсодержащих комплексных материалов и их восстановительной плавки. Реализованы процессы прямого восстановления железа и легирующих металлов – марганца, хрома, ванадия из хромитовых отходов и ванадийсодержащего шлака. Получены лабораторные образцы металлизированных полупродуктов из ванадийуглеродсодержащего комплексного материала. Регулирование массовых соотношений металлосодержащих промышленных отходов в подготовке комплексной шихты и последующая реализация прямого восстановления металлов твердым углеродом позволили получить образцы композированных материалов для прямого легирования стали. Полученные образцы ванадийсодержащих композиционных материалов были использованы для прямого легирования стали. Получены образцы легированной ванадием стали, химический состав и технические характеристики которой сопоставлены со стандартными марками сталей. Представлены технико-экономические показатели процесса прямого легирования стали.*

**Ключевые слова:** ванадий, углерод, отход, композиционный материал, технология легирования, шихта.

Как известно, современные процессы многотоннажного и массового производства металлов основаны на использовании окучкованного сырья в виде агломерата и окатышей. В подавляющем большинстве случаев извлечение металлов из окисленного и окучкованного сырья осуществляется организацией восстановительных процессов. Среди металлов наиболее распространенным и востребованным в индустрии является железо и его сплавы.

В качестве восстановительного реагента для извлечения металлов повсеместно используются горячие восстановительные газы (ГВГ), состоящие в основном из CO, H<sub>2</sub>. Теоретической основой использования ГВГ в восстановительных процессах послужил так называемый адсорбционно-автокаталитический механизм (ААКМ). Эффективность



использования ГВГ авторы данного механизма еще в начале прошлого века [1] основывали на способности газовой фазы адсорбироваться на поверхности частиц окисленного сырья, т. е. на физических явлениях взаимодействия систем на молекулярном уровне. Позднее, основываясь на теоретических положениях фундаментальных наук и результатах экспериментальных исследований, была показана несостоятельность определяющей роли адсорбции ГВГ в реализации восстановительных реакций между оксидами металлов и газами (СО, Н<sub>2</sub>) [2]. Следует заметить, что восстановительный потенциал газов СО и Н<sub>2</sub> преодолевает химическую связь оксидов железа и восстанавливает его до металлического железа. Поэтому ГВГ получили широкое распространение для производства металлизированных продуктов в шахтных печах и чугуна в доменной печи, хотя в последней, кроме ГВГ, значительная часть железа восстанавливается твердым углеродом в ее высокотемпературной зоне. Значительная доля железорудных месторождений представляет комплексное железорудное сырье, в составе которого, кроме оксидов железа, содержатся оксиды полезных легирующих и редкоземельных металлов, которые обладают более высокой химической прочностью, чем оксиды железа. При использовании ГВГ они не могут быть восстановлены до металлического состояния. Поэтому последующая плавка металлизированного комплексного железорудного материала в сталеплавильных агрегатах приводит к переходу невосстановленных оксидов сопутствующих металлов в шлак, который в подавляющем большинстве случаев выбрасывается в отвалы. Ценные металлы, в частности редкоземельные металлы, содержатся еще в угольных месторождениях. Сжигание энергетических углей для получения тепловой и электрической энергии приводит к потерям этих металлов в составе золы, выбрасываемой также в отвалы.

Между тем современное состояние развития техники зависит от эффективности использования как легирующих, так и редкоземельных металлов, которые теперь мы вынуждены искать и извлекать из накопленных и накапливаемых промышленных отходов. Накапливаемые промышленные отходы разнообразны, и представить возможности их переработки в одной работе невозможно. Поэтому в данной работе мы ограничились разработкой технологии переработки ванадий-, марганец-, хромсодержащих шлаков и получения из них композиционных материалов для прямого легирования стали.

Железо и сопутствующие с ним ценные легирующие металлы – марганец, хром, ванадий, титан в исходных сырьевых ресурсах обычно находятся в оксидной форме. В Казахстане наиболее распространенными рудными материалами являются марганцевые и хромитовые руды и отходы от их обогащения.

В России, кроме этих руд, имеются сырье, промышленные отходы, содержащие оксиды ванадия и титана. Они базируются в районе Качканарского железорудного бассейна, являющегося сырьевой базой Нижнетагильского металлургического комбината (НТМК). Именно поэтому организовано научно-техническое сотрудничество с учеными-металлургами Урала, в частности Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина.

С целью максимального приближения технологии подготовки компонентов шихты и получения металло-углеродсодержащих композиционных материалов к условиям промышленного производства были выполнены исследования по получению металло-углеродсодержащих композиционных материалов с использованием ванадийсодержащих промышленных отходов.

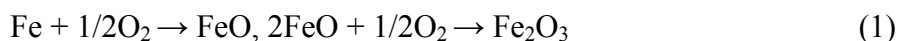
Вовлечение ванадийсодержащих промышленных отходов в состав композиционных материалов направлено на повышение качества и востребованности последних на металлургических предприятиях. Поэтому были выполнены совместные научно-исследовательские работы по определению физико-химических свойств оксидов ванадия.

С оксидами щелочноземельных и тяжелых металлов пятиокись ванадия образует многочисленные ванадаты.

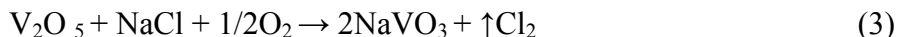
Производство пятиоксида ванадия связано с весьма сложными процессами. Они были изучены в большом количестве исследований в многокомпонентных системах, образующихся при переработке ванадиевых шлаков.

Перевод ванадия в растворимые соединения производится путем обжига шихты в трубчатых вращающихся или многоподовых печах в присутствии кислорода воздуха и добавок химических реагентов при температуре 700–900 °С.

В условиях постепенного повышения температуры окисление шлака начинается в результате взаимодействия металлического железа с кислородом:



При температуре 500–600 °С начинает окисляться и фаялит с разрушением кристаллической решетки последнего, а при температуре 600–700 °С наблюдается активное окисление железованадиевого шпинелида. Сначала трехокись ванадия окисляется до пятиоксида, а последняя уже реагирует с реакционной добавкой с образованием ванадатов, растворимых в воде или кислоте [3]:



В работе [2] отмечается возможность образования труднорастворимых ванадиевых бронз типа  $\text{MeV}_6\text{O}_{15}$ , где  $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ .

Например, по реакции  $2\text{NaCl} + 6\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NaV}_6\text{O}_{15} + \text{Cl}_2$  образование подобных труднорастворимых соединений снижает полноту извлечения ванадия.

Н. Г. Молева указывает [4], что растворимость ванадата железа в воде не превышает 3 %.

Производственный опыт показал, что столь же трудно переходят в водный раствор ванадаты кальция и магния.

Обожженная шихта подвергается обработке водой в баках-мешалках. Опыт показал, что чем быстрее шихта начинает контактировать с водой, тем лучше результаты выщелачивания (существовавшая ранее практика медленного охлаждения шихты на воздухе приводит к так называемому старению шихты и уменьшению выхода водорастворимых).

В процессе водного выщелачивания [5] (при отсутствии щелочи) сосуществует гидратированная пятиокись ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

В области  $\text{Na}_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5 < 1$  существует гидратированная пятиокись и декаванадат натрия  $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ .

В области с большим содержанием щелочи при комнатной температуре устойчивы двухводный метаванадат натрия  $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и пированадат натрия  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .

В растворе с высоким содержанием щелочи равновесной фазой является ортованадат  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , который в зависимости от концентрации щелочи содержит 12, 10 или 8 молекул воды.

Все эти соединения хорошо растворимы в воде, что обеспечивает успешное и быстрое проведение водного выщелачивания. Но в применяемых схемах не более 60–70 % V извлекается в водный раствор, что заставляет проводить вторую стадию выщелачивания – кислотную. При этом разлагаются ванадаты кальция и марганца, образовавшиеся при обжиге, и невоскрытые водой ванадаты натрия.

Наиболее часто процесс выражают [3] реакциями:

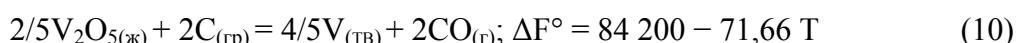


Осаждение пятиокси ванадия из растворов ведут, как правило, методом гидролиза при  $\text{pH} = 1,7/1,9$  с нагревом до 90–95 °С или при кипячении. Скорость осаждения с возрастанием температуры раствора на каждые 10 °С увеличивается в 1,6–2,0 раза.

Изучение физико-химических процессов производства соединений ванадия продолжает оставаться одним из важнейших направлений совершенствования технологии металлосодержащих промышленных отходов.

В частности, значительный интерес представляет восстановление ванадия из его оксидов, содержащихся в шлаках, или из технической пятиокси ванадия. Восстановителями служат углерод, кремний или алюминий.

Восстановление ванадия углеродом по традиционным теоретическим положениям рассматривают по схеме



Параллельно идет реакция с образованием карбидов ванадия:



Принято считать, что реакция с образованием карбида сопровождается более значительным уменьшением свободной энергии, и она получает преимущественное развитие. В результате образуются сплавы, содержащие несколько процентов углерода.

На некоторых зарубежных заводах подобным способом получают феррованадий, содержащий 2–3 % С и 5–12 % Si при 38–40 % V.

Увеличение производства экономнолегированных сталей (с содержанием ванадия до 0,15 %) позволило применять для легирования более бедные композиты, получившие общее название лигатур. Относительная простота производства, низкая стоимость и высокая технологичность композиционных материалов (более низкая температура плавления, возможность комплексного использования содержащихся в них элементов и т. п.) вызвали быстрый рост уровня их производства.

Наряду с получением марганец-хром-углеродсодержащих композитов, производство ванадийуглеродсодержащих композиционных материалов базируется на использовании ванадийсодержащих промышленных отходов. Наиболее ценным и приемлемым исходным сырьем являются ванадиевые шлаки. Для выполнения экспериментальных исследований выбраны ванадиевые шлаки Нижнетагильского металлургического комбината, составы которых представлены ниже в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав (%) использованных ванадиевых шлаков НТМК

Номер шлака	Fe <sub>общ</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	38,0	18,3	7,2	1,3	3,8	8,8	1,8	2,2	17,6
2	28,0	18,7	5,9	1,5	3,2	11,0	1,4	3,1	26,4
3	31,4	12,4	7,9	2,1	0,6	9,1	0,8	3,5	30,6
4	36,9	18,8	8,0	1,8	0,8	5,5	1,5	3,8	25,9
5	40,7	17,2	6,5	3,2	0,9	6,0	1,7	1,6	13,0
6	53,9	10,5	Н.д.	2,0	1,9	4,1	2,0	Н.д.	14,0

Как видно из данных табл. 1, в шлаке ванадий содержится в виде V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Кроме пятиоксида ванадия, довольно значительные концентрации SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO и железа. Фактически железо в шлаке находится в виде оксидов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeO.

В экспериментальных исследованиях были использованы первые три варианта состава ванадиевых шлаков. Исходя из вышеизложенного физико-химического анализа, восстановление ванадия из V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до V протекает в соответствии с теоретическими положениями [6] последовательно-фазового превращения



по реакциям:



Ванадий является карбидообразующим металлом. Последние две реакции должны сопровождаться также с образованием карбидов. Однако в такой сложной многооксидной системе необходимо учитывать и протекание восстановительных реакций с оксидами железа, марганца и SiO<sub>2</sub>.

Из перечисленных оксидов наиболее уязвимыми являются оксиды железа, которые подвергаются более легкому и быстрому восстановлению железа из всех его оксидов по реакциям:



Таким образом, восстановление железа и ванадия на уровне  $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{VO}_2 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3$  протекает параллельно. Это означает, что к моменту восстановления ванадия из  $\text{V}_3\text{O}_4$  и  $\text{VO}$  в системе железо будет находиться на 99 % в металлическом состоянии. Поэтому последовательное восстановление металлов связано с их растворением в железе. Их растворимость в железе определяет ход дальнейших реакций и степень карбидообразования.

Экспериментальные исследования были выполнены в два этапа. На первом этапе получение композиционного материала организовывалось только на базе ванадиевого шлака. Учитывая довольно сложный состав шлака, шихту составляли из ванадиевого шлака и обогащенного угля с зольностью 3 %. Расчет состава шихты производили на 100 г ванадиевого шлака. В качестве восстанавливаемых оксидов в расчет принимали оксиды железа, марганца, хрома и ванадия. Были определены удельные расходы углерода на единицу восстанавливаемых металлов – Fe, Mn, Cr и V, исходя из принципа последовательно-фазового превращения оксидов. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Удельные расходы углерода-восстановителя на единицу металлов, содержащихся в ванадиевом шлаке

Удельные расходы углерода, г/г	Fe	Mn	Cr	V	Сумма
На единицу металла	0,9198	0,1635	0,2709	0,4410	–
На единицу ванадиевого шлака					
По образцам	0,0835	0,0111	0,0041	0,0420	0,1407
Шлак 1					
Шлак 2	0,0596	0,0139	0,0058	0,0654	0,1447
Шлак 3	0,0811	0,0069	0,0071	0,0641	0,1592

Количество газифицируемого кислорода из образцов шлака определяли по балансу оксидов железа, марганца, хрома и ванадия, по химическим формулам соответствующих оксидов. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Газифицируемое количество кислорода из учтенных оксидов, содержащихся в ванадиевых шлаках

Образцы материалов	Fe	Mn	Cr	V	Сумма
Образец 1	0,1451	0,0192	0,0081	0,0653	0,2377
Образец 2	0,1069	0,0320	0,0114	0,1255	0,2758
Образец 3	0,1409	0,0160	0,0141	0,0960	0,2770

Шихту, состоящую из ванадиевого шлака и угля, в указанных расчетных соотношениях перемешивали и измельчали. Полученную дисперсную шихту загружали в герметическую огнеупорную ячейку, которую с содержимым вводили в трубчатую электропечь СУОЛ-044 12-М2. Печь нагревали со скоростью 15 °С/мин. При нагреве 520 °С происходило выделение газов, состоящих из  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , что говорило о начале прямого восстановления металлов. Поскольку марганец и хром из их оксидов в виде  $\text{MnO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при такой температуре не могли восстанавливаться до металлического состояния, результаты реакций относили к восстановлению железа и ванадия из их высших оксидов:

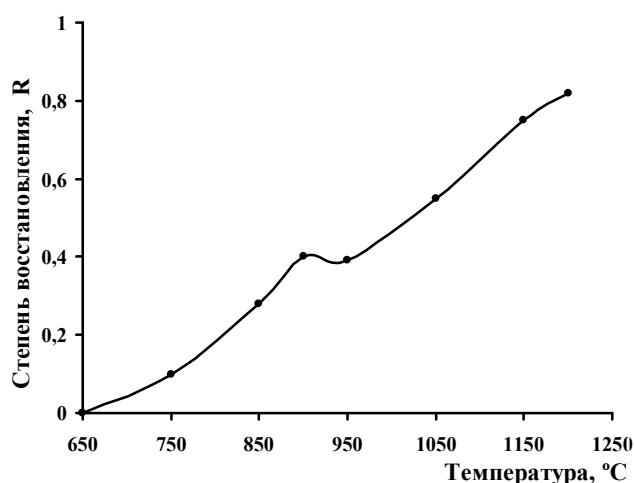




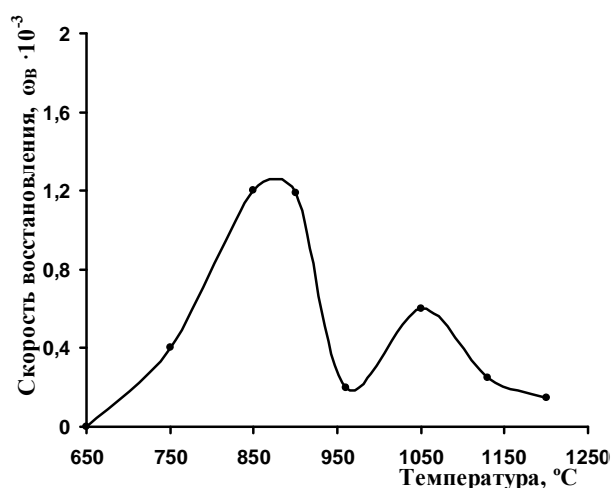
По ходу экспериментального исследования непрерывно фиксировали время, температуру, выход газов – продуктов реакции и их состав на газоанализаторе ВЛК-4.

По мере повышения температуры концентрация  $\text{CO}_2$  в газе сначала повышалась до 70 %, за тем постепенно понижалось до 25 % за счет повышения доли  $\text{CO}$ . После достижения температуры до 1 000–1 100 °С процесс выдерживали во времени 40–50 мин. По мере выдержки количество выделяющегося газа во времени уменьшалось, концентрация  $\text{CO}$  повышалась до 80–90 %. Ячейку с содержимым выдерживали в печи до прекращения выделения газа, после чего выводили из печи и медленно охлаждали без доступа воздуха.

По результатам данных экспериментальных исследований установлена зависимость степени и скорости восстановления металлов из шлама, представленная на рисунке.



*a*



*б*

Зависимость степени  $R$  (*a*) и скорости восстановления  $\omega_{\text{в}} \cdot 10^{-3}$  (*б*)

Как видно, степень восстановления по мере повышения температуры непрерывно повышается и достигает уровня  $R = 0,8$ . Скорость восстановления два экстремума и первый

пик связан с восстановлением железа твердым углеродом, которое завершается на уровне 900–1 000 °С и поэтому падает до нуля. Далее с повышением температуры развивается восстановление ванадия, марганца, хрома и других металлов, что выпажено вторым пиком.

Восстановленный продукт подвергали химическому анализу. Результаты анализов трех образцов материала представлены в табл. 4.

Таблица 4

Химический анализ восстановленных композиционных материалов

Образцы материала	Химический состав, %							
	Fe <sub>мет</sub>	FeO	Mn <sub>мет</sub>	MnO	Cr <sub>мет</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>мет</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Образец 1	44,45	1,13	2,72	5,28	0,45	1,54	4,43	9,72
Образец 2	32,03	2,57	3,41	6,59	0,77	2,63	8,11	17,65
Образец 3	43,20	1,80	2,078	4,02	0,95	2,66	7,98	17,37

Как видно из результатов химического анализа, около 40 % образцов состоит из металлической фазы железа. Частично восстановленные металлы Mn, Cr, и V имеют хорошую растворимость в металлическом железе. По мере их восстановления атомы этих металлов переходят в раствор, тем самым ограничивается их карбидообразование. Поскольку удельные расходы углерода, приведенные в табл. 2, представляли стехиометрические количества на восстановление всех извлекаемых металлов, во всех полувосстановленных композитах содержится избыток углерода, который предназначен на довосстановление остаточного количества  $\Delta\text{MnO}$ ,  $\Delta\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\Delta\text{V}_2\text{O}_3$ .

Металлическая основа полученных ванадийуглеродсодержащих композиционных материалов позволила их механическую обработку. Образцы подвергали прессованию, при котором были получены плотные и твердые брикеты. Особенность полученных брикетов состояла в том, что при длительном хранении они не подвергались вторичному окислению, сохранялся баланс углерода в составе композиционного материала, что имело важное значение для их использования в прямом легировании стали.

Дальнейшие работы выполнены в два этапа. На первом этапе проводились работы по выплавке рядовой стали из железуглеродистой шихты на печи электрошлакового переплава.

Анализы образцов выплавленных сталей представлены в табл. 5.

Таблица 5

Химический состав выплавленных образцов нелегированной стали

Наименование	Химический состав						
	[C]	[Mn]	[Si]	[Cr]	[V]	[S]	[P]
Образец 1	0,21	0,15	0,12	-	-	0,025	0,020
Образец 2	0,25	0,13	0,10	-	-	0,025	0,020
Образец 3	0,23	0,12	0,09	-	-	0,022	0,021

Небольшой рост концентрата углерода в легированных образцах стали показывает достаточно полное использование остаточного углерода в композитах на довосстановление металлов V, Cr, Mn.

На втором этапе был изменен режим загрузки шихты в плавильную печь. В железуглеродистую шихту предварительно добавляли ванадийуглеродсодержащий композиционный материал в пределах 10 %. После предварительного перемешивания смесь загружали в печь электрошлакового переплава.

Таким образом, восстановительная плавка шихты с легирующими добавками позволила получить также легированные ванадием марки стали.

Расплавы образцов рядовой стали обрабатывали отдельно ванадийуглеродсодержащим композиционным материалом в следующем порядке.

В огнеупорный стакан вводим порции ванадийуглеродсодержащего композита по 10 г, с содержанием  $[V] = 11,0\text{--}12,0\%$ . Затем в нагретый стакан заливали по 100–150 г расплава рядовой стали. Огнеупорный стакан с содержимым устанавливали в плавильную печь при температуре 155 °С. Через 15–20 мин выдержки расплав стали выливали в изложницы. После затвердевания слитка отбирали пробы на анализ. Результаты анализа по трем образцам представлены в табл. 6.

Таблица 6

Химический состав полученных образцов стали после прямого легирования ванадийсодержащим композиционным материалом

Наименование композитов по образцам	Химический состав						
	[C]	[Mn]	[Si]	[Cr]	[V]	[S]	[P]
Образец 1	0,25	0,28	0,14	0,07	1,21	0,021	0,023
Образец 2	0,20	0,21	0,15	0,03	1,15	0,022	0,021
Образец 3	0,28	0,19	0,13	0,08	0,78	0,023	0,022

На основе анализа легированных образцов стали установлен баланс легирующих металлов в ванадийуглеродсодержащем композиционном материале. При введении его в расплав металла под действием высокой температуры ванадий, как и сопутствующие металлы Mn, Cr, был довосстановлен остаточным углеродом и перешел в состав стали со степенью извлечения 0,85–0,90.

Полученные непосредственно из ванадийсодержащих шлаков композиционные материалы многократно дешевле, чем феррованадий. Если рыночная цена феррованадия составляет порядка 15 000 \$ США/т, то ванадийуглеродсодержащий композиционный материал имеет себестоимость на уровне 700–800 \$ США/т и его ожидаемая рыночная стоимость не превышает 1 500 \$ США/т. Использование его в процессах прямого легирования стали дает такой же эффект, как при легировании дорогим феррованадием. Отсюда вытекает большой экономический эффект. Рентабельность организации производственного комплекса по переработке металлосодержащих промышленных отходов и использованию полученных полупродуктов в прямом легировании стали, по предварительным оценкам, многократно выше уровня рентабельности традиционной технологии.

### Выводы

Предварительными исследованиями установлено, что металлосодержащие промышленные отходы в виде шлаков, золы и углеотходов представляют ценное резервное сырье для извлечения ценных легирующих и редкоземельных металлов.

Выполнены экспериментальные исследования по переработке металлосодержащих, в частности ванадийсодержащих, шлаков и извлечению из них легирующих металлов. Разработана методика исследования процессов прямого восстановления металлов твердым углеродом и получения металлоуглеродсодержащих композиционных материалов. Получены результаты эффективного использования композиционных материалов для прямого легирования стали. Дана прогнозная оценка экономической эффективности переработки отходов и использования извлекаемых металлов в технологии качественной металлопродукции.



### Список литературы

1. *Карабасов Ю. С., Чижикова В. М.* Физико-химия восстановления железа из оксидов. М. : Metallurgy, 1986. 200 с.
2. *Тлеугабулов С. М., Киекбаев Е., Койшина Г. М. и др.* Прямая редуция металлов ведет к высокой технологии производства // *Сталь* (международ. науч.-техн. журн.). 2010. № 2. С. 4–8.
3. Процесс Ромелт / Коллектив авторов ; под ред. проф. В. А. Роменца. М. : ИД «Руда и Металлы». 2005. С. 400.
4. *Тлеугабулов С. М.* Высокотехнологичный восстановительно-плавильный процесс производства стали // *Сталь* (международ. науч.-техн. журн.). 2011. № 4. С. 14–19.
5. *Тлеугабулов С. М.* Диссоциационно-адсорбционный механизм и кинетика твердофазного восстановления железа углеродом // *Сталь* (международ. науч. -техн. журн.). 1991. № 1. С. 15–18.
6. *Tleugabulov S. M., Tolukpayev B. Z., Kiyekbayev Y. Y. et al.* Dissociation-adsorption mechanism as a theoretical basis of high technology for steel's reduction melting // *J. of Materials Science and engineering*. 2012, April 25. P. 281–288.

*Цепелев В. С.*, директор Исследовательского центра физики металлических жидкостей УрФУ, доктор технических наук

*Таушканова А. И.*, аспирант кафедры «Безопасность жизнедеятельности» УрФУ  
*Стародубцев Ю. Н.*, старший научный сотрудник Исследовательского центра физики металлических жидкостей УрФУ, кандидат физико-математических наук

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНИТОМЯГКИХ МАТЕРИАЛОВ С ЦЕЛЬЮ ПРИМЕНЕНИЯ ИХ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ В СИЛОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

*В статье приведены результаты исследования структуры и физических свойств нанокристаллического сплава  $Fe_{72,5}Cu_1Nb_2Mo_{1,5}Si_{14}B_9$ . Показано, что коэффициент линейного термического расширения нанокристаллического сплава зависит от магнитного состояния аморфной и кристаллической фазы, а его значение минимально, когда ферромагнитными являются как нанокристаллы, так и аморфная матрица. В процессе кристаллизации на термомагнитной кривой обнаружен пик проницаемости, который появляется на несколько минут позднее пика тепловыделения. Данный нанокристаллический магнитомягкий сплав может широко применяться в качестве электронных компонентов в силовой электронике.*

**Ключевые слова:** аморфная матрица, кристаллическая фаза, пик проницаемости, температура отжига, структура сплава, силовая электроника.

Значительное количество разнообразных химических элементов в нанокристаллическом сплаве приводит к сложному процессу формирования структуры в результате термической обработки. Общие черты эволюции структуры нанокристаллических сплавов в процессе нагрева достаточно хорошо изучены [1–9]. Однако остались еще некоторые вопросы, особенно на начальной стадии кристаллизации, изучение которых позволило бы получить новые сведения о связи эволюции структуры с физическими свойствами магнитомягкого нанокристаллического сплава.

В данной работе исследовали влияние температуры на физические свойства и структуру нанокристаллического сплава  $Fe_{72,5}Cu_1Nb_2Mo_{1,5}Si_{14}B_9$ , при этом особое внимание уделялось начальной стадии кристаллизации.

### **Эксперимент**

$Fe_{72,5}Cu_1Nb_2Mo_{1,5}Si_{14}B_9$  сплав был выплавлен в вакуумной индукционной печи. Аморфные ленты толщиной 25 мк и шириной 10 мм были получены методом скоростной закалки. Ленты были намотаны в тороидальный сердечник с наружным диаметром 32 мм и внутренним диаметром 20 мм. Сердечники были подвергнуты отжигу при температуре  $T_a = 300\text{--}580$  °С на воздухе в течение  $t = 1$  ч после пика кристаллизации.

Термомагнитный анализ проводили на кольцевых образцах, регистрируя одновременно температуру внутри образца с помощью термопары и индуктивность обмотки, нанесенной поверх сердечника. Начальная магнитная проницаемость  $\mu$  была сравнена с базовыми измерениями индуктивности на частоте 1 кГц.

Лента длиной 1 000 мм и шириной 20 мм была нагрета на воздухе путем пропускания электрического тока вдоль ее оси. В процессе нагрева и охлаждения измеряли изменение длины ленты и ее температуру с помощью тонкой термопары.

Структурное состояние образцов после полировки в электролите исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM 200СХ. Данные для расчета среднего размера зерен и гистограмм распределения зерен по размерам получены по результатам обработки темнопольных снимков на 400–450 зернах. Плотность зерен рассчитывали с площади  $100 \times 100$  нм.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлено изменение длины ленты  $\Delta$  из сплава  $\text{Fe}_{72,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$  в зависимости от температуры  $T$  в процессе нагрева и охлаждения. При нагреве вплоть до температуры 440 °С длина ленты растет практически линейно с небольшой площадкой в районе 200 °С. Такое изменение длины соответствует численному значению коэффициенту линейного термического расширения  $\alpha_L$  сплава в аморфном состоянии, равному  $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . При последующем повышении температуры примерно до 550 °С происходит достаточно резкое сокращение длины ленты, которое сменяется незначительным ростом при температуре от 560 до 700 °С. В интервале 450–550 °С длина ленты сокращается в соответствии с коэффициентом  $\alpha_L = -30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

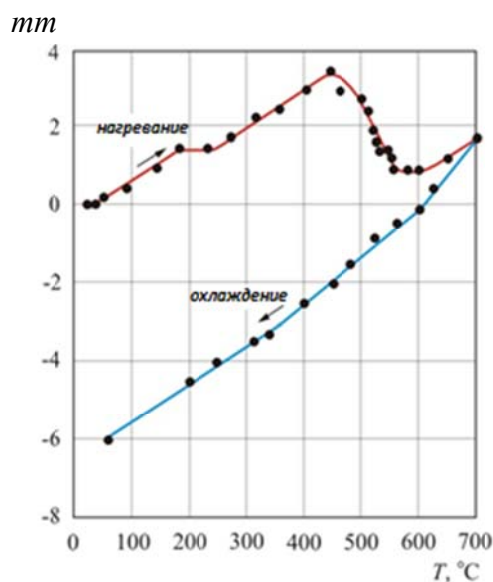


Рис. 1. Изменение длины ленты  $\Delta$  из сплава  $\text{Fe}_{72,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$  в зависимости от температуры  $T$  в процессе нагрева и охлаждения

На кривой охлаждения имеются три линейных участка, причем изменение наклона кривых происходит примерно при 600 и 350 °С. Оценка коэффициента линейного термического расширения сплава для этих трех температурных интервалов, начиная с области более высокой температуры, дает следующие численные значения  $\alpha_L$ :  $18 \cdot 10^{-6}$ ,  $13 \cdot 10^{-6}$  и  $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответственно.

На рис. 2 показана динамика изменения температуры и проницаемости в процессе термической обработки кольцевого сердечника при  $T_a = 540$  °С. Из общего вида кривых (рис. 2 а) следует, что пиковая температура сердечника в процессе кристаллизации достигает 572 °С. Точка изгиба на кривой нагрева, соответствующая началу тепловыделения сердечника, приходится на температуру 480 °С.

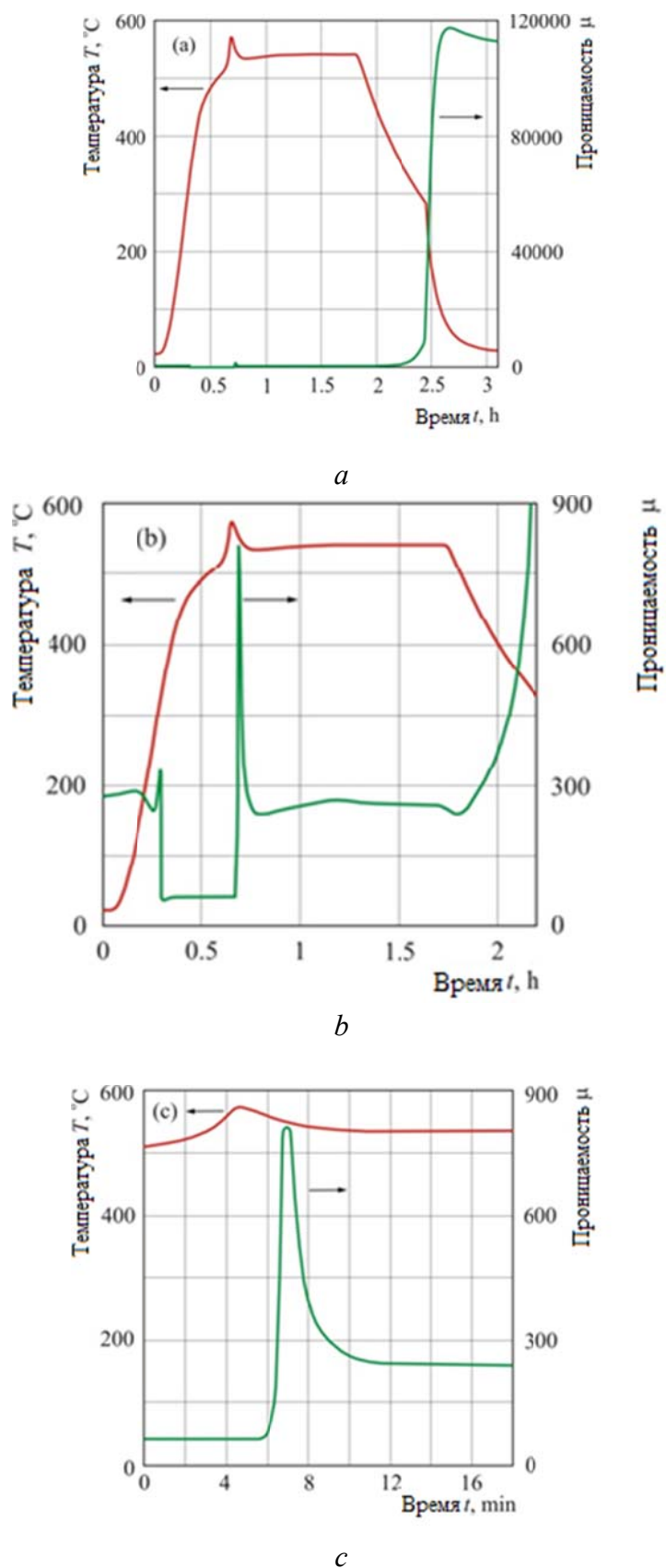


Рис. 2. Динамика изменения температуры  $T$  и проницаемости  $\mu$  в процессе термической обработки кольцевого сердечника из сплава  $\text{Fe}_{72,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{14}\text{V}_9$  при заданной температуре отжига  $T_a = 540$  °C, представленная в разных масштабах ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ )

В процессе охлаждения проницаемость на термомагнитной кривой растет начиная с температуры 400 °С, однако скорость ее роста сильно зависит от температуры сердечника  $T$ . Если при  $T = 350$  °С проницаемость растет со скоростью  $30 \text{ K}^{-1}$  (единица проницаемости на один градус), то в интервале 100–300 °С скорость роста превышает  $200 \text{ K}^{-1}$ , а максимальное значение приходится на температуру 180 °С и составляет  $1\,000 \text{ K}^{-1}$ . После охлаждения сердечника до нормальной температуры численное значение проницаемости  $\mu$  превышает 100 000.

На рис. 2, *b* более детально представлена область вблизи пиковой температуры кристаллизации. Точка Кюри сплава в аморфном состоянии равна 331 °С. Заметим, что в области приближения к температуре фазового перехода проницаемость ведет себя немонотонно, а именно, сначала падает, а затем возрастает. При этом низкое, но не равное единице численное значение проницаемости при температуре выше точки Кюри объясняется тем, что проницаемость вычислялась из измеряемой индуктивности обмотки, нанесенной на сердечник. Примерно через 4 мин после прохождения пика тепловыделения на термомагнитной кривой появляется узкий пик, ширина которого составляет 4 мин (рис. 2, *c*). Пиковое значение проницаемости равно 800, а в процессе последующей выдержки проницаемость остается практически неизменной и равной 270. Далее приведены результаты, полученные после полного цикла термической обработки при заданной температуре отжига  $T_a$ . Обнаружено, что после отжига при температуре  $T_a = 300\text{--}400$  °С картина микродифракции представляет размытые кольца, характерные для аморфного состояния. Размытость центрального гало, свидетельствующая о внутренних напряжениях, постепенно уменьшается с повышением температуры отжига. Дифракционный контраст на темном поле свидетельствует о наличии зародышей кристаллической фазы, которые не имеют четких очертаний. С увеличением температуры растет размер светлых областей.

На рис. 3 показана структура сплава  $\text{Fe}_{72,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$  в режиме светлого и темного поля, а также картины микродифракции после термической обработки, начиная с температуры отжига  $T_a = 460$  °С, при которой появляются первые кристаллиты с четко очерченными границами.

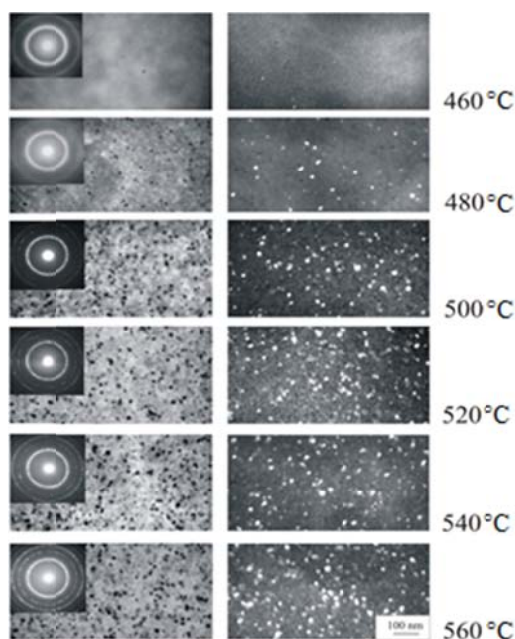


Рис. 3. Структура сплава  $\text{Fe}_{72,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$  в режиме светлого и темного поля, а также картины микродифракции после термической обработки при разных температурах

Основной кристаллической фазой является твердый раствор  $\alpha$ -Fe с ОЦК кристаллической решеткой, в состав которого входит кремний. Наибольшая доля упорядоченной фазы Fe<sub>3</sub>Si приходится на температуру 560 °С. При этой же температуре появляется незначительное количество боридов железа Fe<sub>2</sub>B [10].

### Выводы

Исследовались структура и физические свойства нанокристаллического сплава Fe<sub>72,5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>2</sub>Mo<sub>1,5</sub>Si<sub>14</sub>B<sub>9</sub> как в динамике с использованием термомагнитного анализа и дилатометрии, так и в статике на образцах, прошедших полный цикл термической обработки при заданной температуре отжига. Коэффициент линейного термического расширения нанокристаллического сплава  $\alpha_L$  зависит от магнитного состояния аморфной и кристаллической фазы материала, и его значения равны  $18 \cdot 10^{-6}$ ,  $13 \cdot 10^{-6}$  и  $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для парамагнитного, частично ферромагнитного и полностью ферромагнитного состояния соответственно. Объем выделившейся нанокристаллической фазы в процессе нагрева аморфного прекурсора хорошо коррелирует с сокращением длины ленты. В процессе нанокристаллизации на термомагнитной кривой зависимости проницаемости от времени обнаружен пик, который появляется на несколько минут позднее пика тепловыделения. Появление пика проницаемости можно связать с образованием достаточно большого количества кристаллической ферромагнитной фазы  $\alpha$ -FeSi и последующим насыщением ее кремнием за счет диффузии.

Данный нанокристаллический магнитомягкий сплав может широко применяться в качестве электронных компонентов в силовой электронике.

Эта работа была поддержана в рамках научных исследований высших учебных заведений Российской Федерации по государственному заданию № 2014/236.

### Список литературы

1. Стародубцев Ю. Н. Магнитомягкие материалы. М. : Техносфера, 2011. 664 с.
2. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. // J. Appl. Phys. 64 (1988), 6044–6046.
3. Yamauchi K., Yoshizawa Y. // Nano-structured Materials 6 (1995), 247–254.
4. Herzer G. // IEEE Trans. Magn. 25 (1989), 3327–3329.
5. Herzer G. // Handbook of Magnetic Materials, Ed. K.H.J. Buschow, 10 (1997), 415–462.
6. Hono K., Li J.L., Ueki Y. et al. // Appl. Surface Sci. 67 (1993), 398–406.
7. Müller M., Mattern N. J. // Magn. Magn. Mater. 136 (1994), 79–87.
8. Lefebvre W., Morin-Grognet S., Danoix F. J. // Magn. Magn. Mater. 301 (2006), 343–351.
9. Gerling R., Schimansky F.P., Wagner R. // Proc. Conf. “Rapidly Quenched Metals 5” 2 (1985), 1377–1380.
10. Tsepelev V., Konashkov V., Starodubtsev Y. et al. // IEEE Trans. Magn. 48 (2012), 1327–1330.

Научное издание  
Инновации для бизнеса России и Казахстана  
Материалы Форума инновационных бизнес-лидеров Российской Федерации и  
Республики Казахстан  
Екатеринбург, 18–19 ноября 2015 г.

Материалы докладов публикуются в авторской редакции

Ответственный за выпуск Д. Д. Шакирзянова  
Редактор С. Г. Галинова  
Компьютерная обработка А. Д. Егармина

Издательство Уральского университета  
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел. +7 (343) 350-56-64, 350-90-13  
Факс : +7 (343) 358-93-06  
E-mail: [press\\_urfu@mail.ru](mailto:press_urfu@mail.ru)

