

РУСМИНЕРАЛЗ

индустриальные
минералы

Производство кварцевого песка марки ООВС-010-В и методы межлабораторного контроля качества высокочистых сырьевых материалов

Владислав Воронцов

Руководитель службы качества и R&D

vladislav.vorontsov@rusminerals.com

Группа компаний ООО «Рус Минералз»

Управляющая компания:

- **ООО «Рус Минералз»**
(г. Москва)

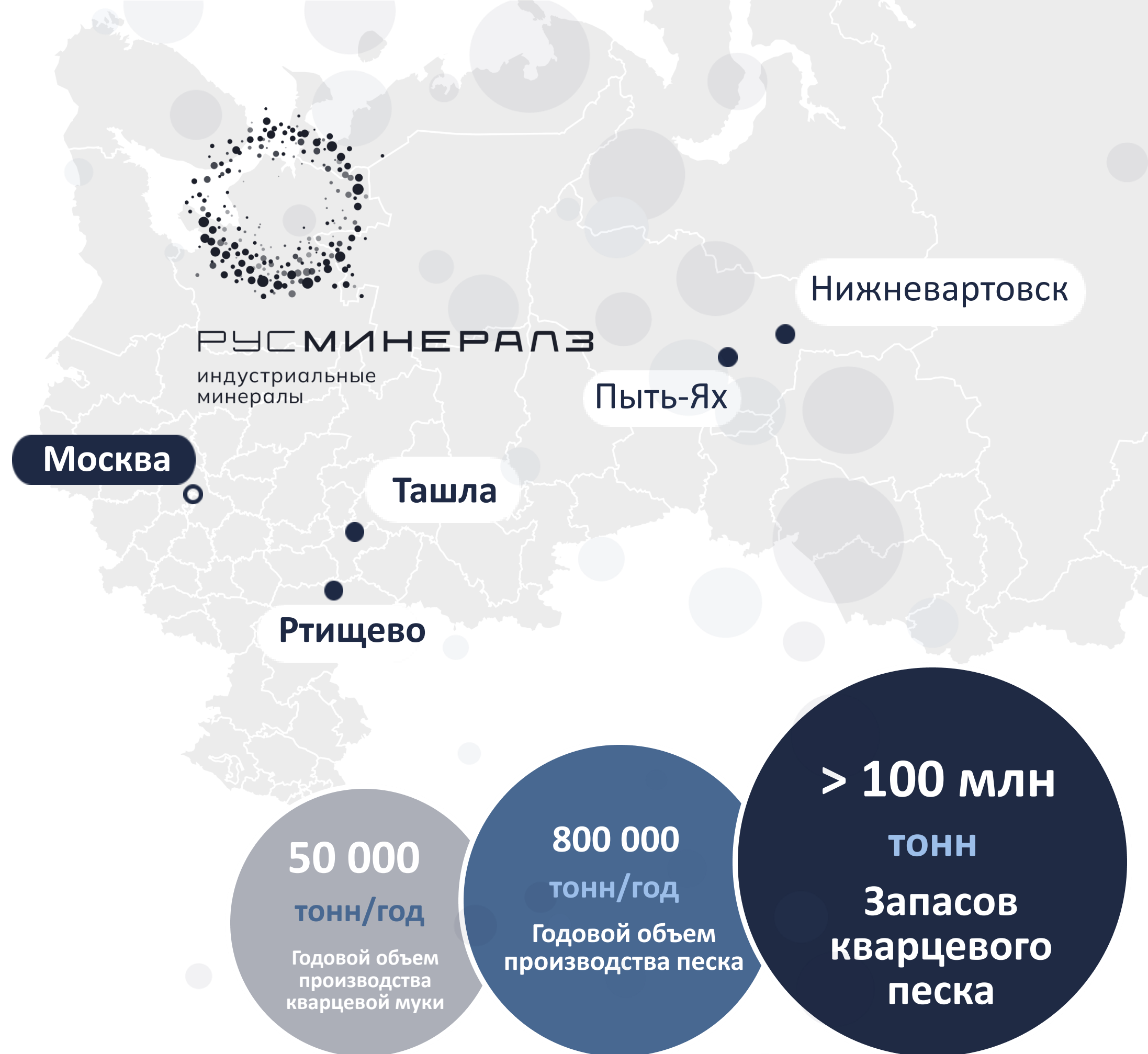
Производственные площадки:

- **ООО «Ташлинский ГОК»**
(Ульяновская область, п. Красный Гуляй)
- **АО «Кварцит - 2000»**
(Саратовская область, с. Песчанка)

ООО «Юнифрак Трейд»

(г. Москва)

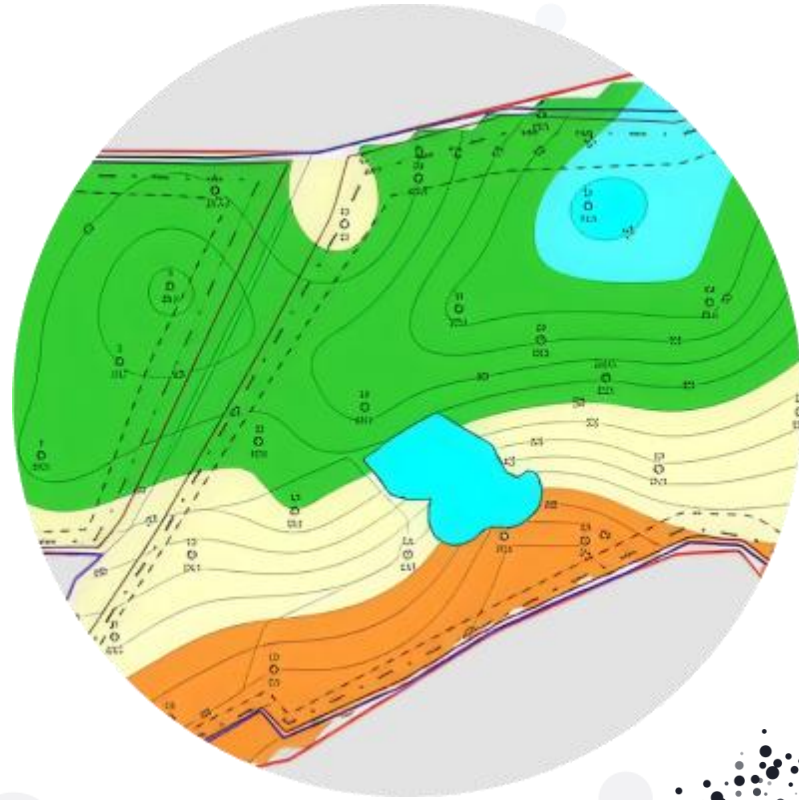
Разработка и профессиональное продвижение высококачественных минеральных решений для добычи нефти и газа



Основные этапы производства

1. Геология

бурение и
картирование
месторождения

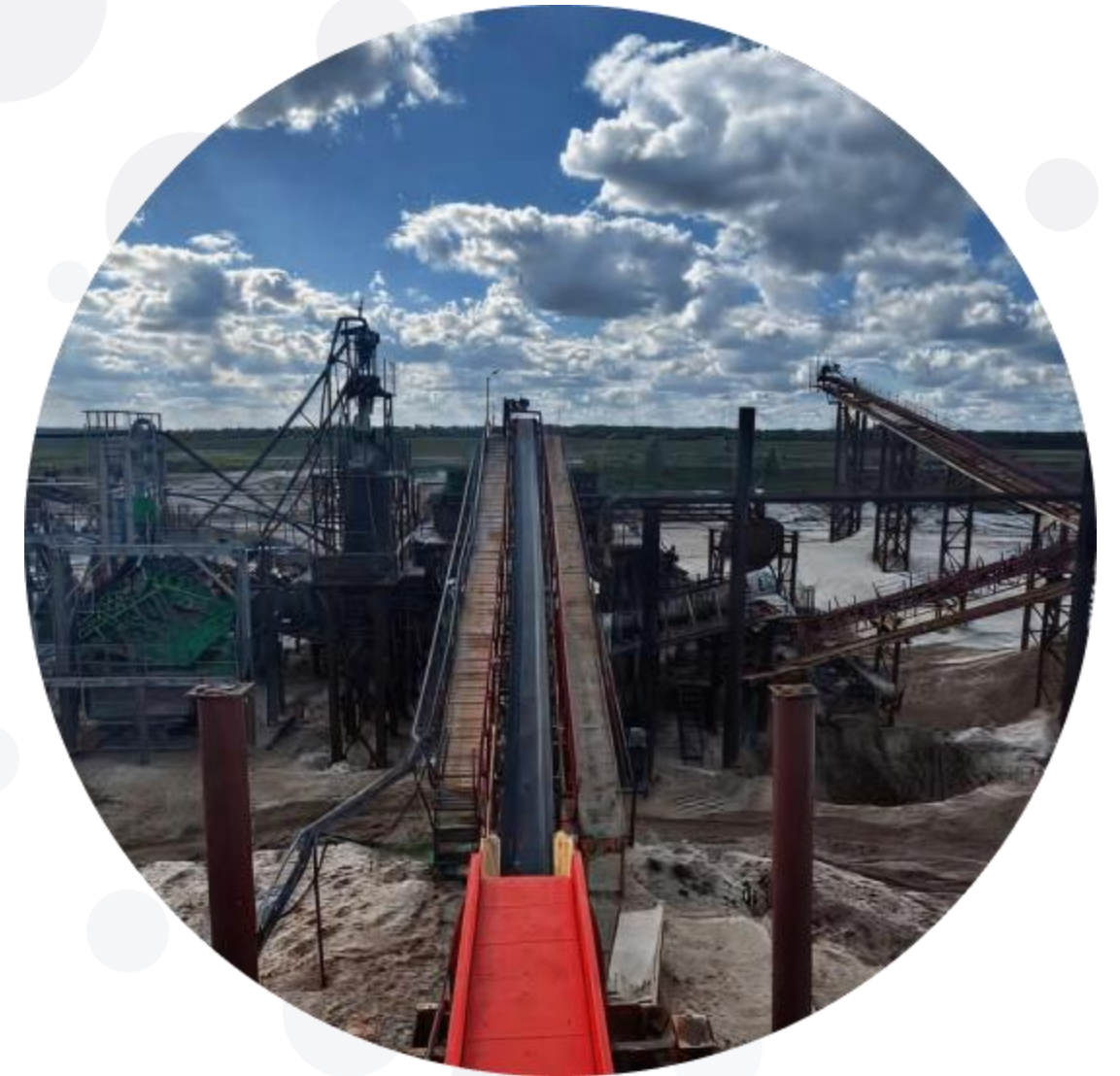


РУСМИНЕРАЛЗ
индустриальные
минералы



2. Добыча

Гидронамыв
Сухая добыча



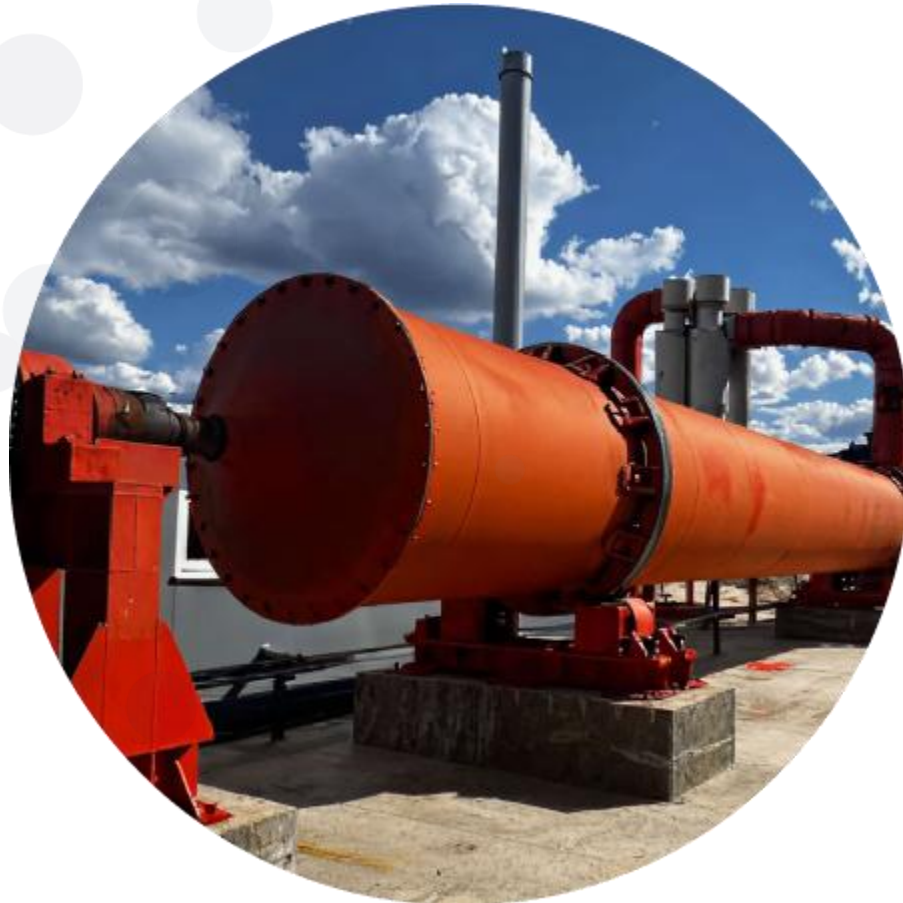
3. Обогащение

Оттирка, отмывка, удаление
+3мм; -0,4 мм; гравитационные
сепараторы, спиральные
классификаторы, магнитные
сепараторы

Основные этапы производства



РУСМИНЕРАЛЗ
индустриальные
минералы



4. Сушка и классификация

широкий диапазон марок
согласно ГОСТ 22551-2019



5. Упаковка

Навал и фасовка в 1т МКР



6. Логистика:

Инфраструктура на
производственных площадках
для отгрузок авто и Ж/Д

Контроль качества продукции

Пески для стекольной промышленности ГОСТ 22551-2019

В лабораториях группы компаний Рус Минералз на производственных площадках выполняется контроль качества конечного продукта по всем показателям действующего ГОСТ:

- Гранулометрический состав (СРЗ, КЭ)
- Массовая доля влаги
- Массовая доля глинистых и пылевидных частиц
- pH
- Химический состав
- Потеря массы при прокаливании



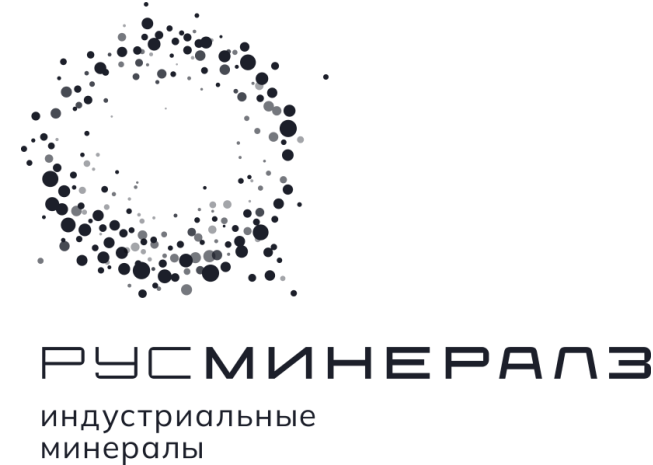
Контроль качества в лабораториях на производственных площадках подтверждается Заключением об оценке состояния измерений от государственных ЦСМ



РУСМИНЕРАЛЗ

индустриальные
минералы

Моделирование процесса обогащения ООО «Ташлинский ГОК»



Исходное сырьё:

1	0,71	0,5	0,355	0,25	0,18	0,125	0,1	0,063	0	СРЗ, мм	КЭ, %	Fe ₂ O ₃ , %
0	0,19	4,32	30,89	51,95	11,96	0,66	0,03	0	0	0,322	75	0,032- 0,034

Лабораторное обогащение:

Этап	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
Исходное сырье	0,033	0,127	99,814	0,006
Оттирка	0,016	0,071	99,899	0,002
Магнитная сепарация	0,012	0,029	99,951	0
ТМ +180 мкм	0,01	0,014	99,967	0

> 11 млн тонн

Запасов сырья для ООВС-010-В

Промышленный тест

По результатам промышленного теста методом классического процесса мокрого обогащения получено около 500 т готового продукта марки **ООВС-010-В**:



Время	Массовая доля Fe ₂ O ₃ , %
12:00	0,011
13:00	0,012
14:00	0,011
15:00	0,011
16:00	0,010
17:00	0,009
18:00	0,010
19:00	0,009
20:00	0,010
21:00	0,011
Среднее по Fe ₂ O ₃ , %	0,010

1	0,8	0,63	0,5	0,4	0,315	0,20	0,16	0,1	Поддон	СРЗ, мм	КЭ, %
0	0	0,12	0,38	15,53	25,30	56,49	1,95	0,23	0	0,297	81

В целях подтверждения качества продукта:

- организован отбор проб в соответствии с требованиями раздела 6 ГОСТ 22551-2019
- выполнено представительное деление каждой пробы
- отправка для испытаний различными методами в 8 лабораториях: как производителей кварцевого песка, так и его потребителей в стекольной промышленности

Результаты межлабораторных испытаний: масс.доля Fe₂O₃

№ п/п	Лаб №	Методика	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Среднее
1	Лаб 1	РФА	0,012	0,011	0,011	0,011	0,011	0,010	0,010	0,008	0,008	0,010	0,010
2	Лаб 2	РФА	0,011	0,011	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,011	0,010	0,010
3	Лаб 3	РФА	0,011	0,010	0,009	0,009	0,008	0,009	0,007	0,009	0,010	0,008	0,009
4	Лаб 4	РФА	0,017	0,017	0,009	0,010	0,016	0,011	0,019	0,010	0,018	0,010	0,014
5	Лаб 5	Мокрая химия	0,011	0,012	0,010	0,010	0,011	0,010	0,010	0,012	0,009	0,009	0,010
6	Лаб 6	РФА	0,009	0,009	0,009	0,008	0,009	0,009	0,008	0,008	0,008	0,009	0,009
7	Лаб 7	РФА	0,003		0,001	0,007	0,010	0,006	0,001		0,003	0,002	0,004
8	Лаб 7	Мокрая химия	0,021	0,022	0,022	0,021	0,022	0,022	0,022	0,021	0,024	0,019	0,022
9	Лаб 8	РФА	0,011	0,011	0,012	0,010	0,011	0,010	0,012	0,012	0,012	0,014	0,012
10	Лаб 9	ICP-AES	0,012					0,010					0,011
Среднее			0,011	0,011	0,010	0,010	0,010	0,010	0,009	0,010	0,010	0,010	0,010

● производитель ● потребитель ● независимая лаборатория

Обработка результатов: методы испытаний



РУСМИНЕРАЛЗ
индустриальные
минералы



Параметр	Мокрая химия + фотометрия	РФА спектрометрия	ICP AES
Статус по ГОСТ 22551-2019	Арбитражный	Альтернативный	Не предусмотрен ГОСТ
Относит. погрешность	9%	5%	
Сходимость для <0,1%	0,004% (1,1-фенантролин) 0,05% (роданид аммония, сульфосалицилат)	0,0021%	
Подготовка пробы	Сложная (HF или сплавление)	Простая (прессование или сплавление)	
Влияние оператора	Высокое: контаминация на низких концентрациях	Низкое при автоматизации процесса: измельчение в мельнице, прессование на автоматическом прессе	

Обработка результатов: методы испытаний



4 Определение оксида железа (III) методом с использованием 1,10-фенантролина

4.1 Сущность метода

Сущность метода заключается в образовании оранжево-красного комплексного соединения ионов Fe^{2+} с 1,10-фенантролином ($\lambda = 508 \text{ нм}$). Ионы Fe^{3+} предварительно восстанавливают до Fe^{2+} соляно-кислым гидроксиламином.



Калибровка:

Из п. 4.3.2: масса навески для содержаний $<0.1\%$ — 0.5 г

Из п. 4.4.2: минимальная точка градуировки — 0.5 мл раствора Б (0.1 мг/мл)

Это соответствует:

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.5 \times 0.1 = 0.05 \text{ мг}$$

В пересчёте на концентрацию в пробе 0.5 г:

$$C_{\min} = \frac{0.05}{0.5 \times 10} = 0.01\%$$

Допустимое расхождение:

Из допуска 0,004% при содержании $<0.1\%$ (п. 4.5.2 ГОСТа):

Если допуск 0,004% соответствует расхождению между параллельными определениями, то:

- Обычно это размах (R) между max и min
- Для двух измерений: $R \approx 2,8 \times \sigma$ (при нормальном распределении)

$$\sigma \approx \frac{0,004\%}{2,8} \approx 0,00143\%$$

$$LOD = 3 \times \sigma = 3 \times 0,00143\% \approx 0,0043\%$$

$$LOQ = 10 \times \sigma = 10 \times 0,00143\% \approx 0,0143\%$$

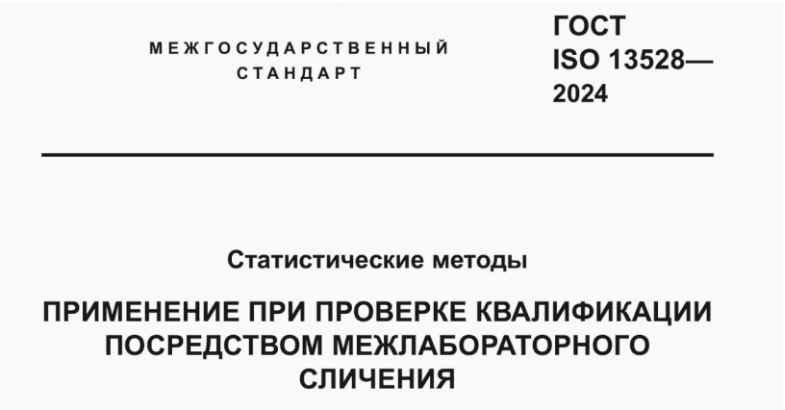
IUPAC "Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities" (1995)

Минимальный предел количественного определения Fe_2O_3 методами мокрой химии по ГОСТ 22551-2019 – от 0,01 до 0,014% ?

Обработка результатов: z-оценка по ISO 13528

ГОСТ ISO 13528-2024

Статистические методы. Применение при проверке квалификации посредством межлабораторного сличения



Что такое z-оценка?

«Отметка» лаборатории, показывающая насколько её результат отклоняется от общепринятого:

$$Z = \frac{x_i - x^*}{\sigma}$$

x_i – результат лаборатории; x^* - назначенное значение (робастное среди всех участников); σ – стандартное отклонение

Зачем нужны z-оценки?

- Для организаторов МСИ:**
- Выявление проблемных лабораторий
 - Оценка состояния отрасли измерений
- Для участника МСИ:**
- Самодиагностика, сравнение с коллегами
 - Основа для корректирующих действий

Обработка результатов: z-оценка по ISO 13528



ГОСТ ISO 13528-2024

Статистические методы. Применение при проверке квалификации посредством межлабораторного сличения











Как рассчитывают z-оценку?

- 1) Определяют «правильный ответ» (x^*)
Не просто среднее, а робастное среднее – устойчивое к выбросам (алгоритм А ISO 13528): берут медиану всех результатов, исключают данные за пределами $1,5\sigma$, получают робастное среднее x^*
- 2) Определяют допустимое отклонение (робастное стандартное отклонение s^*)
- 3) Считают Z оценку каждой лаборатории

Как интерпретировать z-оценки?

- 🟢 – $-2 < z < 2$ – **удовл** – соотв.требованиям
- 🟡 – $-3 < z < -2$ и $2 < z < 3$ – **сомн** – требует внимания и проверки
- 🔴 – $z < -3$ и $z > 3$ – **не удовл** – серьёзные проблемы, требуется корректировка

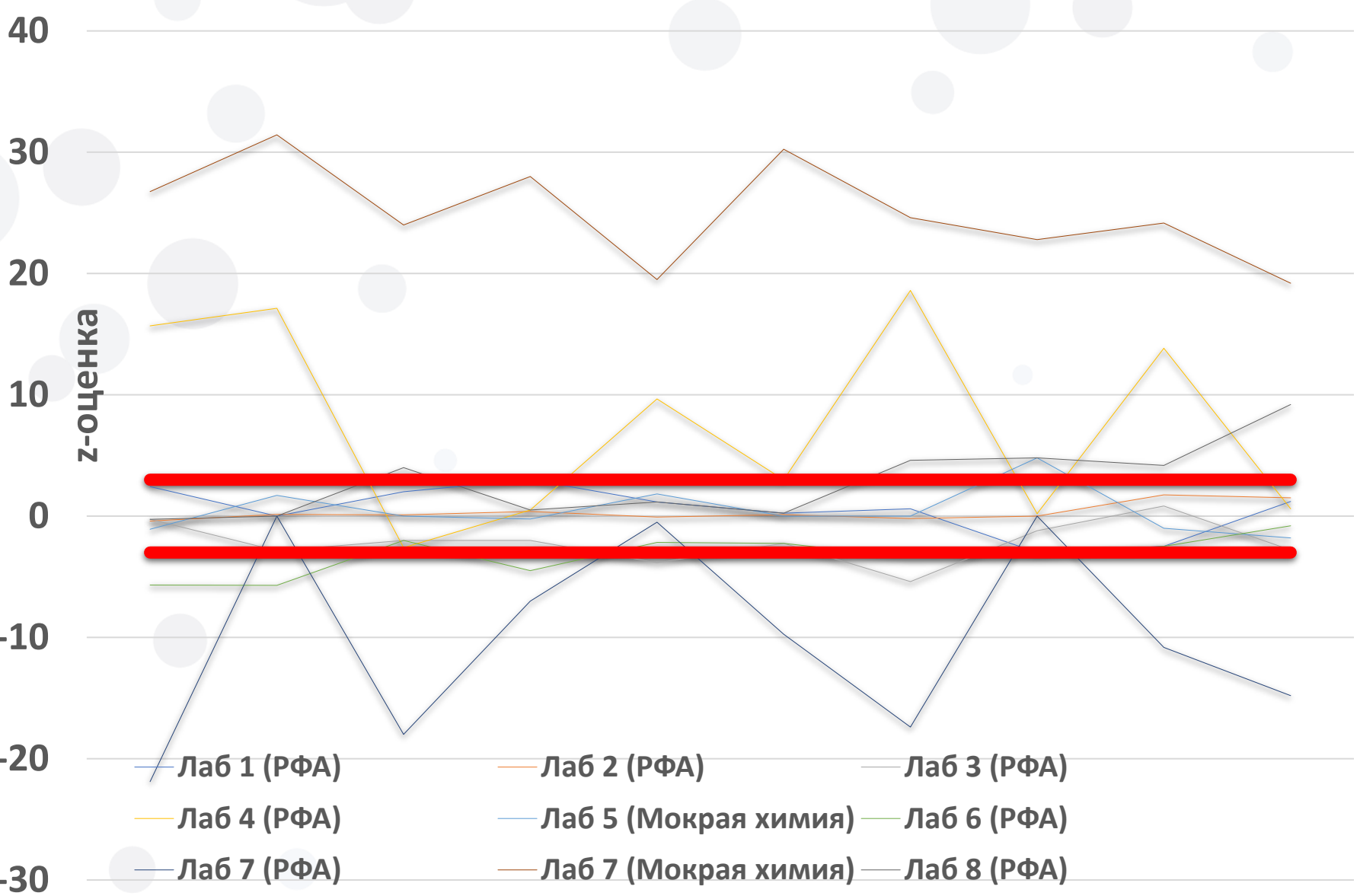
Результаты межлабораторных испытаний: z-оценка

№ п/п	Лаб №	Методика	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Статус
1	Лаб 1	РФА	2,43	0,00	2,00	3,00	1,17	0,25	0,60	-3,00	-2,50	1,20	
2	Лаб 2	РФА	-0,41	0,14	0,10	0,38	-0,08	0,13	-0,20	0,00	1,75	1,50	
3	Лаб 3	РФА	-0,27	-2,86	-2,00	-2,00	-3,83	-2,25	-5,40	-1,20	0,83	-2,80	
4	Лаб 4	РФА	15,68	17,14	-2,60	0,50	9,67	3,00	18,60	0,20	13,83	0,60	
5	Лаб 5	Мокрая химия	-1,08	1,71	0,00	-0,25	1,83	0,00	0,00	4,80	-1,00	-1,80	
6	Лаб 6	РФА	-5,68	-5,71	-2,00	-4,50	-2,17	-2,25	-3,40	-3,20	-2,50	-0,80	
7	Лаб 7	РФА	-21,89	-	-18,00	-7,00	-0,50	-9,75	-17,40	-	-10,83	-14,80	
8	Лаб 7	Мокрая химия	26,76	31,43	24,00	28,00	19,50	30,25	24,60	22,80	24,17	19,20	
9	Лаб 8	РФА	-0,27	0,00	4,00	0,50	1,17	0,25	4,60	4,80	4,17	9,20	
10	Лаб 9	ICP-AES	1,62	-	-	-	-	1,00	-	-	-	-	

Обработка результатов: z-оценка по ISO 13528

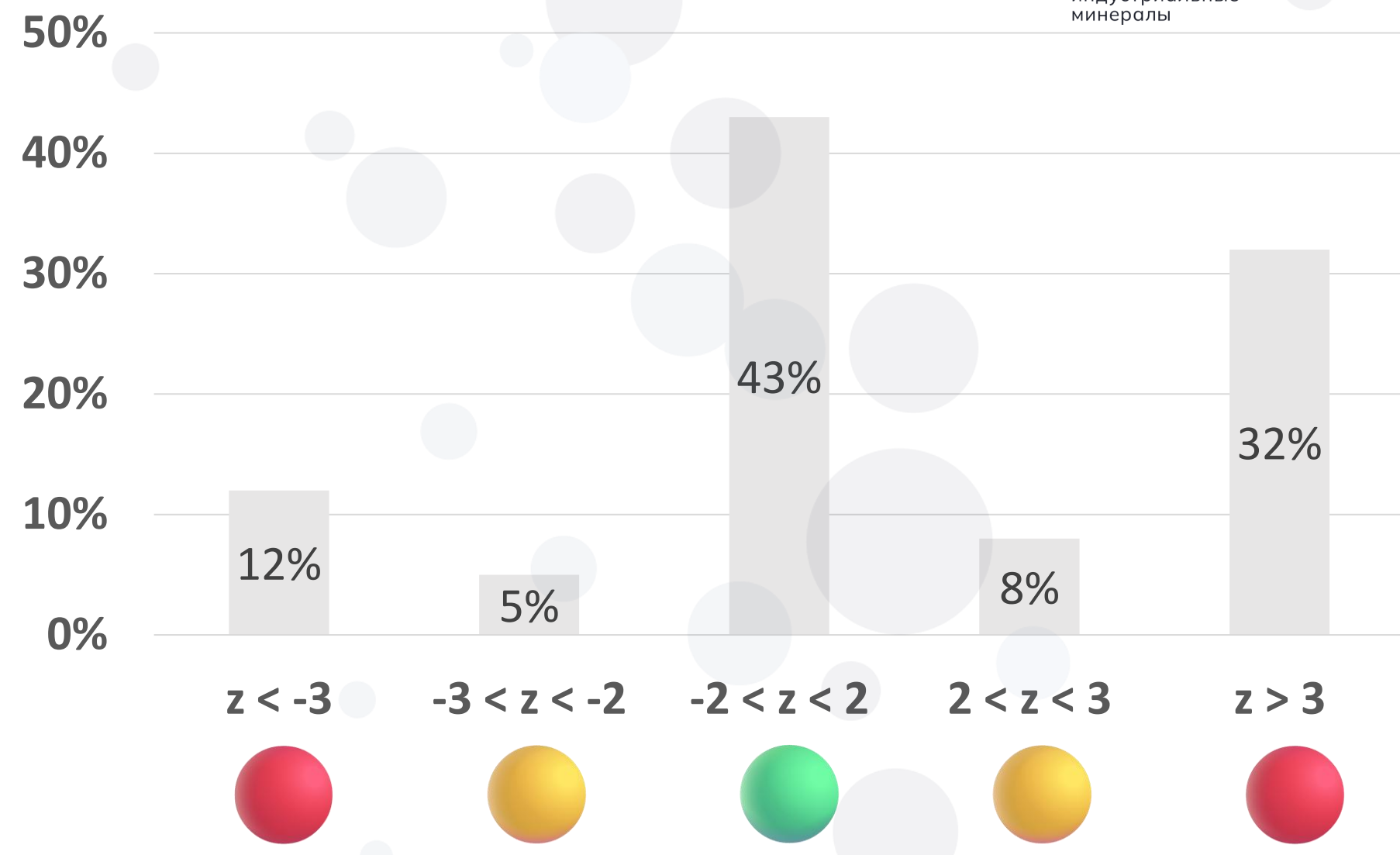


РУСМИНЕРАЛЗ
индустриальные
минералы









Среднее Z +5,8 – сильное смещение «вправо»
Медиана Z +0,8 – также смещена «вправо»
Станд.откл. 8,2 – огромный разброс,
отсутствие воспроизводимости между лабораториями

Распределение Z-оценок



- **Только 43% результатов удовлетворительны:** одни лаборатории систематически завышают, другие – занижают, нет консенсуса по «правильному» значению
- Влияние методик неоднозначно, **методика ≠ гарантия качества**
- **Сильное смещение вправо** – преобладание завышающих результатов 40% против 17% занижающих
- Распределение z-оценок **не является нормальным** – бимодальное с сильным смещением в сторону завышения. Это указывает не на случайные ошибки, а на системные проблемы в методиках измерений у большинства лабораторий (60%): калибровка, чистота, пробоподготовка...

Результаты межлабораторных испытаний: z-оценка (корректировка)

№ п/п	Лаб №	Методика	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Статус
1	Лаб 1	РФА	2,27	0,00	1,00	1,25	0,44	0,21	0,68	-0,68	-0,68	0,68	
2	Лаб 2	РФА	-0,11	0,06	0,03	0,24	0,00	0,06	0,00	0,41	1,24	0,78	
3	Лаб 3	РФА	-0,00	-1,12	-0,68	-0,67	-1,32	-2,82	-4,41	0,00	0,83	-0,68	
4	Лаб 4	РФА	-0,68	0,67	-0,00	0,00	0,67	-0,09	0,17	2,03	0,00	-0,34	
5	Лаб 5	Мокрая химия	-4,55	-2,25	-0,68	-1,63	-1,32	-2,82	-2,71	-0,68	-0,68	0,00	
6	Лаб 9	ICP-AES	1,59	-	-	-	-	1,12	-	-	-	-	
Робастное значение			0,0110	0,0110	0,0100	0,0097	0,0102	0,0099	0,0096	0,0090	0,0089	0,0090	0,0098

- Исключены лаборатории с аномальными результатами
- Вероятность случайного $Z > 3$: 1 на 10 проб $\sim 2,7\%$; 2 на 10 проб – $0,04\%$, >3 - невозможно случайно
- Распределение близко к нормальному, есть единичные экстремальные значения – признак **случайного характера ошибок**
- Преобладают положительные Z (38) против отрицательных (14), что указывает на **лёгкое систематическое завышение** результатов в среднем

Скорректированные
робастные средние
подтверждают соответствие
марке ООВС-010-В по
ГОСТ 22551-2019

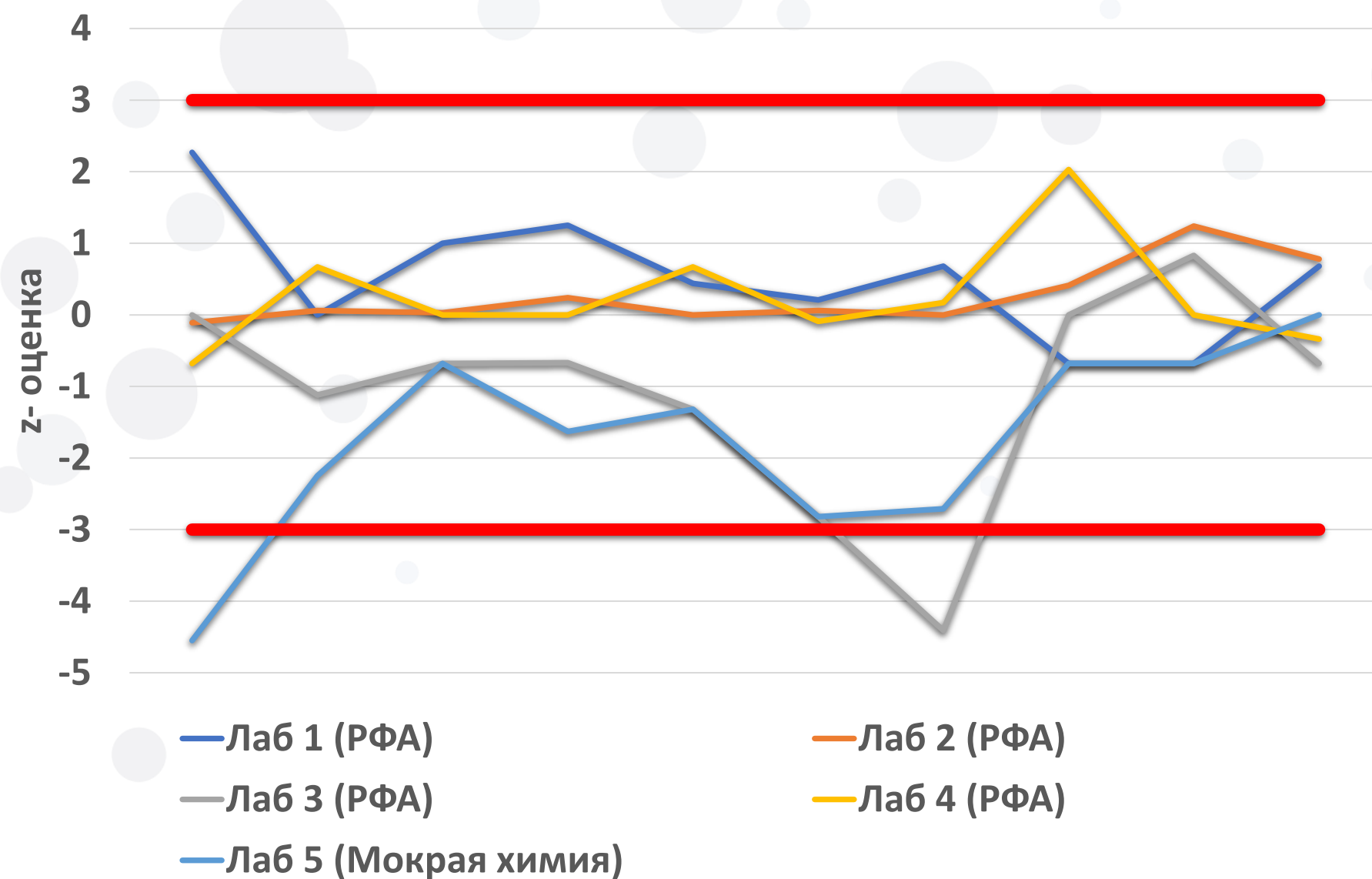


РУСМИНЕРАЛЗ
индустриальные
минералы

Результаты межлабораторных испытаний: z-оценка (корректировка)



РУСМИНЕРАЛЗ
индустриальные
минералы

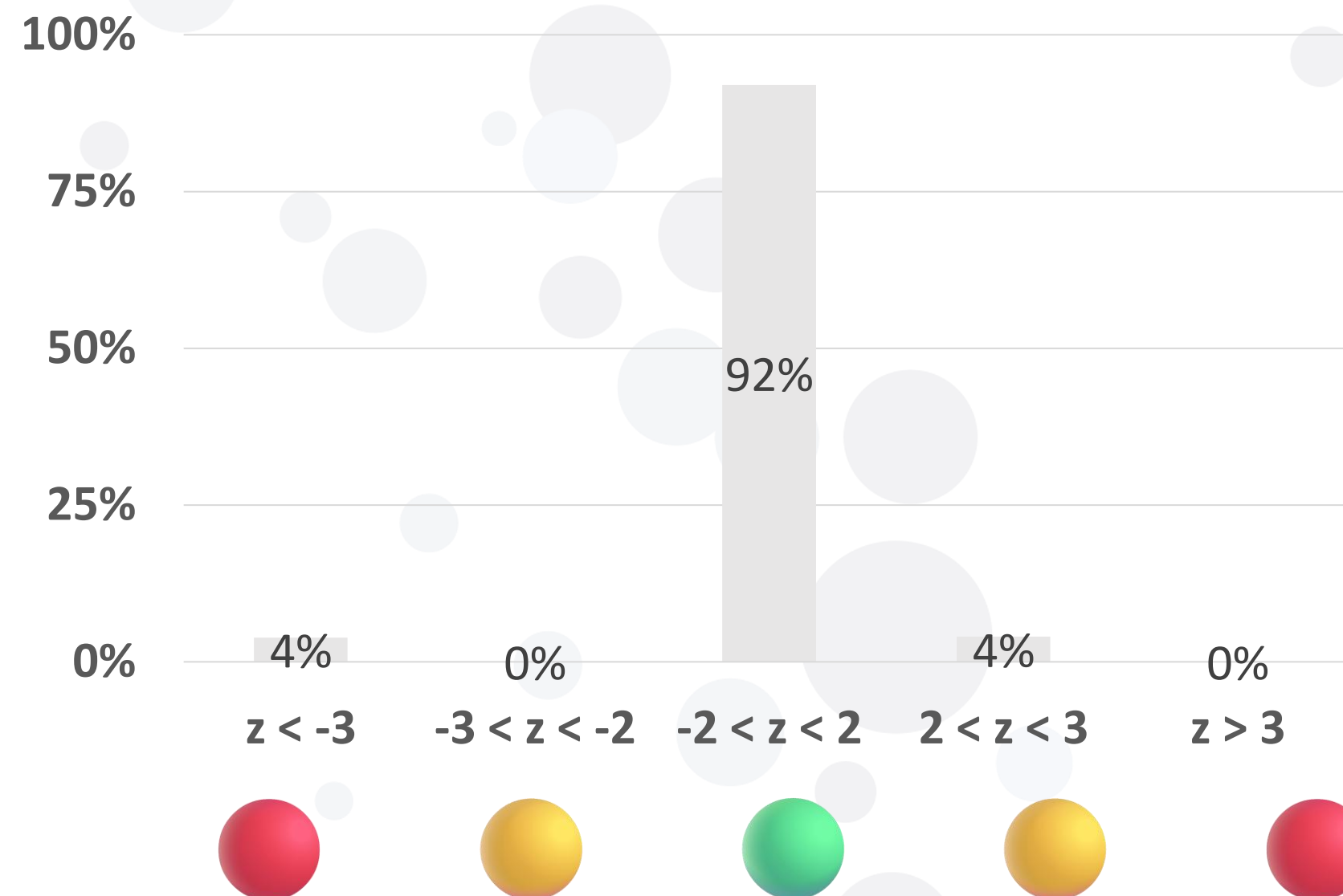


Среднее Z +0,23 – лёгкое смещение «вправо»

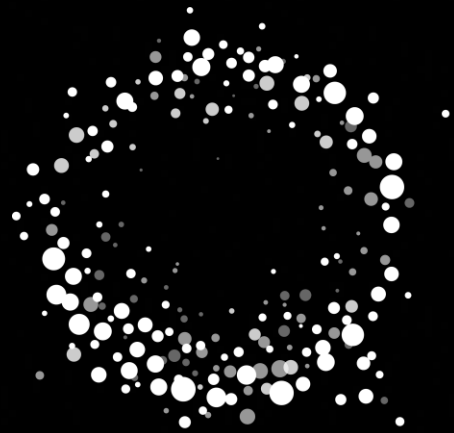
Медиана Z +0,06 – близко к 0

Станд.откл. 1,42 – менее 2, лаборатории воспроизводимы между собой

Распределение Z-оценок



- Распределение z-оценок показывает, что **92% измерений находятся в удовлетворительном диапазоне ($|z| \leq 2$)**
- Только 3,85% результатов являются неудовлетворительными ($z < -3$), что соответствует двум выбросам у двух лабораторий
- Распределение **близко к нормальному** с лёгким смещением в сторону завышения результатов



РУСМИНЕРАЛЗ

индустриальные
минералы

Производство кварцевого песка марки ООВС-010-В и методы межлабораторного контроля качества высокочистых сырьевых материалов

Владислав Воронцов

Руководитель службы качества и R&D

vladislav.vorontsov@rusminerals.com