

На правах рукописи

Киреева Елизавета Валерьевна



**РАЗРАБОТКА ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ ДЛЯ ГОРНО-
ДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ИХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ТВЕРДЫМИ ДИСПЕРСНЫМИ
МАТЕРИАЛАМИ**

**Специальность 05.17.07 – Химическая технология топлива
и высокоэнергетических веществ**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Кондрашева Наталья Константиновна

Официальные оппоненты:

Сафиева Равиля Загидуловна

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», заведующая кафедрой инженерной педагогики.

Станкевич Клара Евгеньевна

кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (УГНТУ), доцент кафедры технологии нефти и газа.

Ведущая организация – Акционерное общество «Институт нефтехимпереработки», г. Уфа.

Защита диссертации состоится 25 ноября 2020 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.15 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия, д.2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 25 сентября 2020 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



САЛТЫКОВА
Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Данная работа посвящена решению проблем транспортировки и добычи полезных ископаемых (каменных и бурых углей, руд, песка, уррита, нефтяного кокса и вскрышных пород) в экстремальных климатических условиях Арктической зоны. Выделены две основные проблемы: примерзание влажных горных масс к металлическим поверхностям горного транспорта и пыление во время ведения горных работ, предложено решение обеих проблем за счет производства и применения профилактических средств (ПС). Любое открытое месторождение, встречается с двумя проблемами одновременно, с проблемой пыления на дорогах, в карьере и при ведении разработки, и с дальнейшими затруднениями в транспортировке влажной массы горных пород.

Добыча угля в России выросла более чем на 30% до 440 млн за последние 10 лет и сейчас страна является третьим производителем угля в мире, добыча будет расти в соответствии с «Энергетической стратегией РФ до 2035 г.» [122]. Основные запасы угля расположены в труднодоступной Арктической зоне. Перед Российским ТЭК поставлена цель повысить к 2024 году грузооборот северного морского пути до 80 млн т в год, что свидетельствует о необходимости оптимизации транспортно-логистической схемы поставки и выгрузки и перевалки угля. «ВостокУголь» заявлял о намерении выйти на добычу 30 млн т угля к 2024 году на таймырских месторождениях. По данным компании, запасы угля Таймырского угольного бассейна составляют 225 млрд т. Лицензии на добычу в Арктической зоне так же имеются у компании «Северная звезда», которая намеревается отправлять миллионы тонн угля через новый портовый терминал в районе Диксона на берегу Карского моря. Запасы принадлежащего компании Сарадасайского месторождения составляют около 5,7 млрд тонн, а добыча, начало которой запланировано на 2020 год, составит как минимум 10 млн тонн в год.

Вторая проблема, которая так же нашла свое решение в применении ПС, это проблема пыления при ведении горных работ. Интенсификация процессов ведения горных работ в Арктике, работа на угольных шахтах современного горнодобывающего оборудования вызывает активный рост пылеобразования на месторождениях. Наиболее распространённый метод борьбы с пылеобразованием орошением водой невозможен в северных регионах, поэтому разработка низкотемпературных составов, закрепляющих пылящие поверхности, является актуальной. Поиск решений проблем управления безопасности технологических процессов горного производства не перестает быть актуальным.

Степень разработанности темы исследования. Вопросы разработки ПС занимались ряд известных специалистов, в т.ч. Слоняев З.И., Рогачева О.И., Ольков П.Л., Зиновьев А.П., Кондрашева Н.К., Азнабаев Ш.Т., Кузора И.Е., Ахметов А.Ф., Загидулин Р.Р. и другие, но в их работах недостаточно учитывается влияние качества количества дисперсной фазы на эксплуатационные и экологические характеристики ПС.

Цель исследования

Цель исследования – предотвращение пылеобразования и облегчение процесса погрузки - выгрузки влажных углей, горных и вскрышных пород путем разработки и применения новых профилактических средств на базе нефтяных дисперсных систем – НДС (нефтяных дистиллятных и остаточных продуктов) и водных дисперсий растительных полимеров – винилаккидолигомеров (ВАО) на предприятиях горно-добывающей и горно-транспортной промышленности.

Задачи исследования:

1. Анализ современных ТУ и государственных стандартов на существующие современные пылеподавительные средства и профилактические составы для предотвращения смерзания, примерзания и прилипания угля и влажных материалов к металлическим поверхностям. Подбор сырьевой базы для разработки универсального нефтяного состава и высоко экологичного летнего состава ПС.

2. Исследование физико-химических свойств и углеводородного состава образцов газойлевых фракций с установок термодеструктивных процессов (замедленного коксования и каталитического крекинга), тяжелых нефтяных остатков (крекинг-остатка и гудрона) с типового отечественного НПЗ, а также водных дисперсий винилированных алкидных олигомеров, хорошо растворимых в воде, с целью выбора наиболее пригодных компонентов для получения ПС, а также улучшения показателей ТУ в сравнении с существующими ПС.

3. Изучение закономерностей влияния химического и компонентного состава на объемные и поверхностные свойства ПС на нефтяной и водной основах, исследовать механизм взаимодействия природных и синтетических ПАВ с твердой поверхностью металла, угля, песка и уррита на границе раздела фаз и в объеме. Улучшение эксплуатационных свойств ПС по средствам влияния на физико-химическую механику НДС.

4. Исследование поверхностных и объемных свойств НДС, а именно поверхностного натяжения, краевого угла смачивания, работы адгезии, трибологических свойств и вязкостно-температурных. Исследование углеводородного анализа и неуглеводородного состава ТНО.

5. Определение оптимальных компонентных составов ПС, отвечающих требованиям действующих ТУ к таким ПС, как Ниогрин и Универсин. Проведение эксплуатационных испытаний разработанных составов на стендовых лабораторных установках. Моделирование основных стадий процесса пыления на временных автодорогах при грузоперевозках и передвижении крупногабаритных Камазов и Белазов; процесса перевозки и выгрузки автомобильным и железнодорожным транспортом, сыпучих материалов, углей и горных масс, смерзающихся, примерзающих и прилипающих к металлическим поверхностям с учетом климатических условий в зимний и летний период.

6. Разработка альтернативных летних пылеподавателей, изучение химизма синтеза ВАО, разработка процесса эмульгирования на лабораторной установке, подбор оптимальных условий эмульгирования, исследование физико-химических свойств полученного ПС. Изучение процесса пленкообразования на пылящих поверхностях, исследование эффективности полученного состава в качестве пылеподавателя.

7. Проведение сравнительной оценки эффективности

пылеподавительных средств на нефтяной основе с разработанными составами на основе водной дисперсии ВАО, проведением эксплуатационных испытаний Рекомендации по технологии применения разработанных составов.

Научная новизна и значимость проведённых исследований заключается в следующем:

1. Установлена экстремальная зависимость низкотемпературных и адгезионных свойств нефтяных ПС от углеводородного состава растворителей и неуглеводородного состава природных депрессоров - тяжелых нефтяных остатков (ТНО) термодеструктивных процессов нефтепереработки, а именно от содержания парафиновых, нафтеновых, ароматических углеводородов, в том числе полициклической ароматики (ПЦА), и соотношения смол и асфальтенов, которая связана с преобладающим вкладом поверхностных свойств по сравнению с объёмными на границе раздела фаз жидкость (ПС) – твердая поверхность. При малых концентрациях ТНО до 5-10% во вторичных дистиллятных фракциях происходит адсорбция смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) на твердой поверхности, затем накопление ассоциатов асфальтенов до критической концентрации ассоциатообразования - ККА (минимум на экспериментальных кривых) на поверхности и далее агрегация асфальтеновых мицелл и вязкое загущение НДС. При этом максимальная депрессия ТЗ ПС составляет от 10 до 18 °С. Улучшены низкотемпературные свойства водных ПС на основе водной дисперсии растительного полимера, кривая снижения температуры застывания пылеподавляющего состава с введением этиленгликоля как депрессорной добавки носит линейный характер с оптимальным содержанием низкозастывающего растворителя 10-15 масс. % в составе ПС на основе водной дисперсии ВАО.

2. Выявлена экстремальная зависимость работы адгезии, поверхностного натяжения, угла смачиваемости (КУ) пыли углей различных марок и песка от концентрации ТНО (гудрона и крекинг-остатка) в составе пылеподавателей. Доказано, что использование в процессе орошения смачивателя на нефтяной основе, включающего от 5% до 10% крекинг-остатка и/или гудрона, позволяет повысить эффективность пылеподавления на 29,3-55,6%, при этом поверхностное натяжение используемых пылеподавателей понижается с 34 Дж/мм² до 27 Дж/мм², КУ смачивания указанных материалов снижается с 18,46° до 16,74°, а работа энергии адгезии уменьшается с 47 Дж/мм² до 7 Дж/мм².

3. Подтвержден механизм взаимодействия ПС на нефтяной основе с твердой поверхностью, заключающийся в том, что в результате адсорбции дисперсной фазы НДС на твердой поверхности (песок, пыль, уголь, вскрышные породы, металл) перевозимых материалов и оборудования происходит формирование прочного граничного слоя из наиболее поверхностно-активных лиофильных компонентов ТНО (смола, асфальтенов), который предотвращает прямой контакт воды и горных пород за счет гидрофобизации твердой поверхности в широком диапазоне температур окружающей среды (от 20 °С до минус 45 °С) и нагрузок, а следовательно смерзание и примерзание твердых дисперсных частиц к металлической поверхности горно-добывающего и горно-транспортного оборудования, снижая нагрузку при концентрации 5 масс. % ТНО с 3,16 МПа до 0,65 МПа для угля и с 7,95 МПа до 0,17 МПа для песка; при этом

улучшаются смазывающие (трибологические) свойства покрытия и ДПП при содержании 5 масс. % ТНО в ПС на нефтяной основе снижается с 0,703 мм до 0,660 мм и с 0,8 мм до 0,657 мм.

4. Установлен механизм действия ПС на основе водной дисперсии растительных полимеров, заключающейся в том, что компоненты ВАО, у которых молекулярная масса порядка 2800-3300 у.е., нано-размер частиц 10 нм., ζ -потенциал порядка 53 мВ, (что в два раза больше чем у стирол-акриловых дисперсий), способствуют созданию на твёрдой поверхности (песок, уголь, уртит) прочной граничной пленки из ВАО. Процесс пленкообразования идет за счет испарения воды, после которого происходит слияние (коагуляция или коалесценция) частиц полимера, далее происходит окислительная полимеризация алкидного олигомера кислородом воздуха и упрочнение граничной пленки, что позволяет получать эффективные защитные от пылевого уноса покрытия с толщиной до 70 мкм в отвержденном состоянии за один слой. Показано, что зависимость смачиваемости пыли углей различных марок и песка от концентрации ВАО в водной дисперсии носит линейный характер.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установлено линейное и нелинейное (экстремальное) изменение объемных и поверхностных (вязкостных, низкотемпературных, адгезионных, смачивающих и трибологических) свойств ПС, представляющих собой НДС, при регулировании их компонентного, химического состава и температуры.

2. Поверхностные явления на границе раздела фаз «твёрдое тело - жидкость» на примере металлических поверхностей и твёрдых дисперсных материалов (уголь, песок, урлит) используемых в горнотранспортной промышленности, напрямую зависят от углеводородного и не углеводородного составов и свойств, наносимых на них разработанных ПС и природы твердой поверхности, что подтверждается результатами исследований поверхностных, в том числе адгезионных свойств ПС. Исследована и разработана технология получения и применения ПС на основе НДС.

3. Изучены свойства и установлен механизма действия ПС на основе водных дисперсий винилированного алкидного олигомера ВАО с улучшенными экологическими свойствами на пылящие твердые поверхности дисперсных материалов (уголь, песок, урлит).

4. Доказана возможность создания нового класса «экологически чистых ПС» путем синтеза из возобновляемого растительного сырья с использованием винилированных алкидных олигомеров. Исследована и разработана технология получения и применения ПС на основе водных дисперсий винилированных алкидов.

Объектами исследования являются компоненты для производства профилактических средств такие как: легкий газойль каталитического крекинга, тяжелый газойль каталитического крекинга, легкий газойль замедленного коксования, тяжелый газойль замедленного коксования, а также тяжелые нефтяные остатки такие как гудрон и крекинг-остаток.

Предметом исследования выступает способ производства профилактических средств для борьбы с пылеобразованием, а также для предупреждения прилипания, примерзания, и смерзания влажных

дисперсных материалов к металлическим поверхностям горного транспорта.

Методология и методы диссертационного исследования

В работе использовались различные стандартные методы по ГОСТ физико-химических свойств объектов исследования, таких как: плотность, вязкость кинематическая и условная, температура вспышки, температура застывания, фракционный состав, содержание механических примесей, определение серы и воды, а также хромато-масс-спектрометрические методы определения химического углеводородного и не углеводородного составов дистиллятных фракций и ТНО.

Степень достоверности. Достоверность результатов подтверждается корректностью постановки и проведения экспериментальных исследований, применением статистических методов обработки данных, использованием современного технологического и аналитического оборудования.

Теоретическая и практическая значимость и реализация результатов исследования заключается в разработанной технологии компаундирования новых ПС, технологии получения и применения ПС на основе НДС и экологически чистых водных дисперсий растительного полимера ВАО для различных целей и климатических условий, которые с положительными результатами апробированы в лабораторных стендовых и промышленных условиях (Патент № 2621333 РФ, Патент № 2639781 РФ, Патент № 2685671 РФ, Патент № 2612281 РФ).

Для «Шахты им. В.Д. Ялевского», АО «СУЭК -Кузбасс» были подготовлены образцы ПС на основе водной дисперсии ВАО, образцы ПС на основе НДС, а также разработана технология компаундирования состава ПС на базе ВАО и технология нанесения составов на обрабатываемую поверхность. Разработанные ПС прошли опытно-промышленные испытания (ОПИ), результаты проведенных испытаний зафиксированы протоколом испытаний, программой и методикой проведения испытаний.

Личный вклад автора заключался в написании литературного обзора по теме диссертационного исследования, проведении экспериментальных исследований, разработке новых методик оценки эксплуатационных характеристик и эффективности разработанных ПС. Публикационная деятельность, участие в различных конкурсах, выставках, конференциях, составление патентов, поиск предприятий для проведения ОПИ, проведение ОПИ.

Апробация работы

Данные работы представлены в виде докладов на различных конференциях: «III Международная научно-практическая конференция Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке», 20-21 октября 2016 г. «57-th Students scientific session (Mineral Engineering Section)», Краковская горнометаллургическая 13 академия, г. Краков, Польша; 04.12.2016;

Разработанные составы для борьбы с пылеобразованием так же прошли ОПИ в ОАО «СУЭК-Кузбасс». Полученные результаты рекомендованы к использованию в проекте комплексного обеспыливания и пыле защиты при ведении горных работ ОАО «СУЭК-Кузбасс» и на других карьерах и горно-обогатительных комбинатах. Научные и практические результаты диссертационной работы могут быть использованы при чтении лекций и проведении лабораторных занятий по дисциплинам: «Безопасность

ведения горных работ и горноспасательное дело», «Безопасность жизнедеятельности», «Производственная безопасность» и др.

Апробация основных положений и результатов исследований диссертационной работы проведена на научно-практических мероприятиях с докладами на: III Международной научно-практической конференции «Научные технологии функциональных материалов», «Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения», 14.11.2017 г. СПб.; III Международной научно-практической конференции «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке», «Санкт-Петербургский горный университет», 18.10.2018 г. СПб.; III Всероссийской научно-технической конференции «Инновационные материалы и технологии в дизайне», «Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения», 12.02.2018 г. СПб.; IV Международной научно-технической конференции «Научные технологии материалов», «Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения», 10.09.2019 г. СПб.; Всероссийской научно-практической конференции «Научные технологии материалов», «Санкт-Петербургский институт кино и телевидения», 15.02.2019 г. СПб.; Всероссийской научно-практической конференции «Инновационные материалы и технологии в дизайне», «Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения», 14.03.2018 г. СПб.

Публикации

По теме диссертационных исследований опубликовано 17 печатных работ, в том числе в 4 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК) (из них в 2 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus, Web of Science) и в 4 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus, Web of Science; получено 4 патента.

Благодарности. Автор выражает благодарность и признательность научному руководителю, доктору технических наук, профессору Кондрашевой Наталии Константиновне, доценту Зыряновой Ольге Владимировне, сотрудникам кафедр: безопасности производств Горного университета за ценные советы, содействие в проведении экспериментальных исследований и поддержку на различных этапах выполнения диссертационной работы.

Структура и объём работы.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и библиографического списка. Работа изложена на 239 страницах машинописного текста, содержит 37 таблиц и 89 рисунков. Библиография включает 148 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность разработки ПС как для борьбы с прилипанием, примерзанием и смерзанием, так и для борьбы с пылением на объектах горной промышленности. Поставлена цель, выделены задачи для ее достижения. Отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен анализ современной отечественной и зарубежной научно-технической и патентной литературы. Приведен подробный анализ потенциальных запасов угля Крайнего Севера и Арктики, описаны основные карьеры России, в которых существует проблема пыления, рассмотрена теория адсорбции и физико-химическая механика НДС.

Во второй главе описаны основные методики исследования, которые использовались в работе, стендовые модели на которых в лаборатории исследовались эксплуатационные характеристики разработанных составов для борьбы с примерзанием и пылением.

В третьей главе приведено описание разработанных ПС для предотвращения примерзания масс к металлическим поверхностям и для борьбы с пылеобразованием. В таблице 1 выбраны составы ПС, отвечающие ТУ к существующим ПС.

Таблица 1 – Соответствие показателей качества ПС ТУ

Наименование показателя	смеси ЛГЗК и КО						
	Содержание КО, % масс.						
	0	2	5	10	30	50	70
Вязкость кинематическая 50°C, мм ² /с	1,34	2,16	2,26	2,72	4,41	5,78	7,83
Вязкость условная при 50°C, °ВУ	1,03	1,12	1,13	1,17	1,33	1,74	2,35
Плотность при 15°C, кг/м ³	847,6	850,5	855	862,4	892,0	921,6	951,3
Температура вспышки, °С	48	49	52	54	57	61	94
Температура застывания, °С	-23	-45	-43	-35	-21	-19	-15
Содержание мех-примесей, % масс.	0,033	0,077	0,144	0,254	0,696	1,138	1,581
Содержание серы, % масс.	1,1	1,197	1,343	1,587	2,561	3,535	4,509
Содержание воды, % масс	Отсутствие						
смеси ЛГКК и КО							
Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с	1,75	1,94	2,23	2,91	8,12	9,67	11,13
Вязкость условная при 50°C, °ВУ	1,08	1,09	1,12	1,19	1,68	2,01	2,32
Плотность при 15°C, кг/м ³	954,3	955,0	956,2	958,1	965,7	973,4	981,0
Температура вспышки, °С	88	87	86	85	87	84	88
Температура застывания, °С	<-60	<-55	<-55	<-55	-48	-38	-22
Содержание механических примесей, %	0,003	0,045	0,112	0,224	0,673	1,122	1,571
Содержание серы, % масс.	0,077	0,874	1,03	1,29	2,33	3,37	4,41
Содержание воды, %масс.	Отсутствие						
Балансовые смеси ЛГКК: ТГКК (1:1) и КО							
Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с	2,68	2,69	2,7	3,12	4,19	6,37	8,42
Вязкость условная при 50°C, °ВУ	1,16	1,16	1,17	1,21	1,3	1,51	1,71
Плотность при 15°C, кг/м ³	993,5	993,6	993,7	994	995	996	997
Температура вспышки, °С	99	100	101	103	111	120	128
Температура застывания, °С	-45	-35	-52	-50	-39	-20	-13
Содержание механических примесей, %	0,079	0,239	0,263	0,328	0,587	0,847	1,106
Содержание серы, % масс.	0,110	0,120	0,180	0,381	1,902	3,064	4,226
Содержание воды, %масс.	Отсутствие						
Балансовые смеси ЛГЗК: ТГЗК (1:1) и КО							
Вязкость кинематическая 50°C, мм ² /с	2,1	2,12	2,14	2,18	4,34	6,53	9,13
Вязкость условная при 50°C, °ВУ	1,11	1,11	1,12	1,13	1,32	1,53	1,77
Плотность при 15°C, кг/м ³	894,4	896,3	899,1	903,8	923,3	943,6	964,8
Температура вспышки, °С	82	83	85	88	99	111	123
Температура застывания, °С	-35	-41	-46	-36	-30	-28	-25
Содержание мех-примесей, % масс	0,077	0,120	0,185	0,293	0,346	0,786	1,070
Содержание серы, % масс.	1,1	1,197	1,343	1,587	2,561	3,535	4,509
Содержание воды, %масс.	Отсутствие						

Физико-химические свойства балансовых смесей ПС на базе легких газойлей замедленного коксования и каталитического крекинга с

содержанием тяжелых газойлей в соотношении 1:1 подтвердили возможность их применения качестве компонентов ПС.

Образцы ПС на базе газойлевых фракций каталитического крекинга с пределами выкипания 200-340°C и 320-470°C в соотношении 1:1 в количестве от 90 до 98масс.%, в которую вводили подогретый до температуры 50-70°C крекинг-остаток в количестве от 2 до 10 масс.%, после чего смесь перемешивали до получения однородной массы (Патент №2015150874; Патент №2621333).

В третьей главе подробно рассмотрено влияние углеводородного состава на температуру застывания ПС. Групповой углеводородный состав, (масс-спектрометрический метод) для газойлей замедленного коксования и каталитического крекинга, в соотношении 1:1 представлен на диаграммах, изображённых на рисунках 1-2.

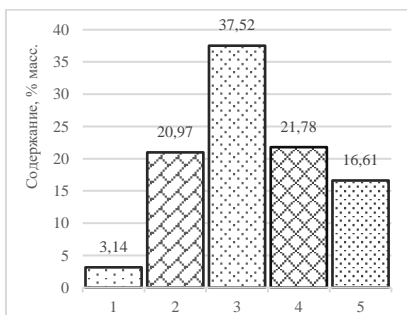


Рисунок 1 - Диаграмма углеводородного состава ЛГКК: ТГКК (1:1), где: 1 – парафиновые, 2 – нафthenовые, ароматические; 3 – полициклические, 4 – бициклические, 5 – моноциклические

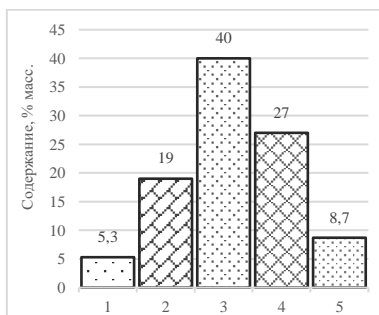


Рисунок 2 -Диаграмма углеводородного состава ЛГЗК: ТГЗК (1:1), где: 1 – парафиновые, 2 – нафthenовые, ароматические; 3 – полициклические, 4 – бициклические, 5 – моноциклические

Влияние углеводородного состава газойлевых фракций на их приемистость к депрессорным добавкам можно отнести к объемным (вязкостно-температурным) свойствам НДС, а влияние САВ депрессорных добавок в большей степени относятся к поверхностным (адсорбционным) свойствам НДС, и объясняет способность асфальтенов и смол адсорбироваться на поверхности твердых парафинов газойлей. При анализе низкотемпературных свойств разрабатываемых ПС мы учитывали оба процесса, как влияние твердых парафинов и конденсированных углеводородов растворителя в объеме, так и адсорбционные свойства САВ на поверхности твердых парафинов. Кривые зависимости ПН и ТЗ от концентрации ТНО в фракциях ЛГКК:ТГКК и ЛГЗК:ТГЗК при температуре минус 10 °С, приведены на рисунках 3 и 4.

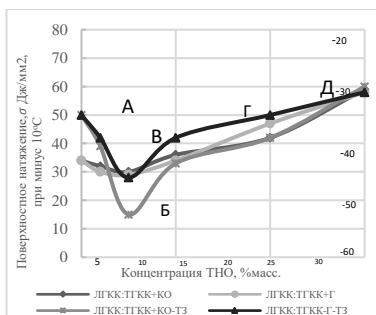


Рисунок 3– Зависимость поверхностного натяжения и температуры застывания газойлей каталитического крекинга от содержания ТНО, при минус 10 °С

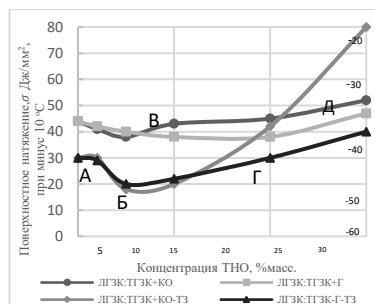


Рисунок 4– Зависимость поверхностного натяжения и температуры застывания газойлей замедленного коксования от содержания ТНО, при минус 10 °С

Механизм действия ТНО как депрессорных добавок в смесях ПС единый с механизмом снижения ПН, показатели (ПН и ТЗ), зависят от концентрации активных компонентов ТНО в системе и вязкости, поэтому необходимо сравнить кривые зависимости ПН и температуры застывания от концентрации ТНО.

На рисунке 4 представлены зависимости ПН и ТЗ смесей газойлей каталитического крекинга с добавлением КО и гудрона. В базовых фракциях (газойлях) структурирование жидкости начинается задолго до температуры начала кристаллизации, что связано с формированием надмолекулярных структур из смолистых соединений. Однако, степень структурирования заметно возрастает только при температурах ниже температуры помутнения.

При этом начинает формироваться коагуляционная структура из кристаллов твердых углеводородов, по мере снижения температуры концентрация дисперсной фазы (кристаллов твердых углеводородов) увеличивается, образуется сплошная сетка-каркас, что приводит к застыванию (точка А на рисунке 3 и 4).

После анализа изменения ПН лабораторных образцов ПС изучена зависимость работы адгезии от концентрации ТНО в смесях ПС на базе ЛГКК:ТГКК и ЛГЗК:ТГЗК при минус 10°С, результаты приведены на рисунке 5.

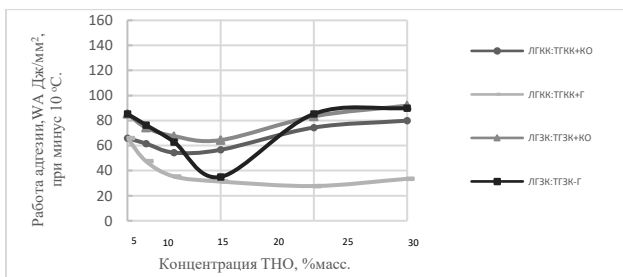


Рисунок 5 - Зависимость изменения работы адгезии от концентрации ТНО в смесях ПС на базе ЛГКК:ТГКК и ЛГЗК:ТГЗК, при минус 10°C

Из рисунка 5 следует, что при добавлении в состав ПС ТНО (как гудрона, так и КО), работа адгезии растет только после введения в состав ПС ТНО выше 10% масс. Работа адгезии растет за счет усиления межмолекулярного взаимодействия между САВ ТНО и поверхностью металла. При концентрации КО и гудрона 5% масс., наблюдается снижение работы адгезии из-за уменьшения вязкости системы и депрессорного эффекта, механизм которого подробно был описан выше. При этом поверхностное натяжение и КУ смачивания изменяются экстремально, подтверждая нашу гипотезу о протекании взаимно конкурирующих процессах адсорбции на границе раздела фаз жидкость-твердое тело и на твердой поверхности кристаллов твердых парафинов (только при отрицательных температурах). Далее, при увеличении концентрации ТНО, депрессорный эффект не наблюдается, что так же описано выше и идет загущение системы высоковязкими ТНО. Данную особенность смеси ПС на базе газойлей каталитического крекинга объясняет их высокая растворяющая способность и особенности САВ гудрона, что будет подробно рассмотрено в главе.

В главе подробно изучены смазывающие свойства ПС, которые оценивались замером среднего значения диаметра пятна износа (ДПИ) стальных шаров, на четырехшариковой машине трения (ЧШМ) по ГОСТ 9490. На рисунках 6 и 7 представлены кривые, отображающие влияние концентрации гудрона на диаметр пятен износа в смесях с ЛГКК:ТГКК (1:1), ЛГЗК:ТГЗК (1:1).

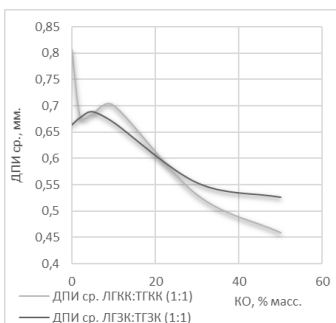


Рисунок 6– График зависимости диаметра пятна износа от концентрации крекинга-остатка для ЛГКК: ТГКК и ЛГЗК: ТГЗК (1:1)

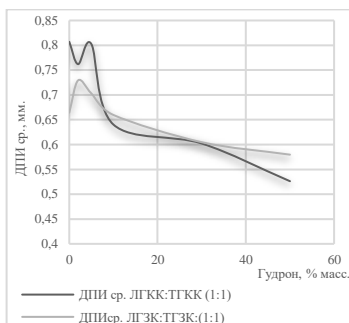


Рисунок 7– График зависимости диаметра пятна износа от концентрации гудрона в смесях ЛГКК: ТГКК и ЛГЗК: ТГЗК (1:1)

В смесях ЛГКК:ТГКК (1:1) при добавлении гудрона в концентрации до 2 % масс. диаметр пятна износа уменьшается с 0,807мм до 0,762мм, а при добавлении до 5 %, опять увеличивается до 0,803 мм.

Как видно из экспериментально полученных данных, КО уже при введении 2 % масс. улучшает смазывающие свойства базовых смесей газойлей каталитического крекинга, уменьшая диаметр пятна износа с 0,807 до 0,685 мм, в виду того, что САВ КО, образующие на поверхности трения (стальных шаров) тонкую и неравномерную пленку, взаимодействуют между собой. Происходит увеличение размеров макромолекул САВ и уменьшение межмолекулярного взаимодействия элементов жидкости друг с другом и твердой поверхностью, что приводит к снижению прочности надмолекулярной структуры и уменьшению толщины пленки, а следовательно, к ухудшению смазочной способности. Оптимальным составом являются составы с концентрацией от 2 до 10% КО. Для оценки защитных свойств ПС сконструирована и изготовлена металлическая (марка стали Ст3) модель вагона. Для измерения усилия использовался пресс с весовым тензометрическим датчиком на растяжение-сжатие DYLY-104/300 (рисунки 8-9).



Рисунок 8 – Экспериментальная модель



Рисунок 9 – Пресс

С помощью нового метода были проанализированы ПС на основе легких и тяжелых газойлей каталитического крекинга и замедленного коксования (ЛГЗК, ТГЗК, ЛГКК, ТГКК) с добавлением гудрона (Г) или крекинг-остатка (КО). В результате испытаний были получены значения нагрузки сдвига в килограммах, которые затем пересчитывались в единицы давления (Таблица 2).

Таблица 2 – Нагрузка для сдвига

ПС	Уголь с 20% влажностью, МПа	Песок с 15% влажностью, МПа
Без ПС	3,16	7,95
ТГКК:ЛГКК+0%Г	0,94	1,77
ТГКК:ЛГКК+2%Г	1,46	0,88
ТГКК:ЛГКК+5%Г	0,65	0,17
ТГКК:ЛГКК+10%Г	1,17	5,0
ТГЗК:ЛГЗК+0%КО	1,72	3,84
ТГЗК:ЛГЗК+2%КО	0,25	5,03
ТГЗК:ЛГЗК+5%КО	1,24	2,46
ТГЗК:ЛГЗК+10%КО	1,31	5,24

Усилие необходимое для выдавливания пластины характеризует прочность примерзания и позволяет косвенно оценить способность ПС предотвращать прилипание, примерзание и смерзание ПС.

По данным графиков, представленным на рисунках 10-11, можно определить оптимальные составы ПС, при использовании которых требуется минимальное усилие сдвига пластины для модели, заполненной увлажненным песком или углем.

Смеси на основе ЛГКК:ТГКК с 5% масс. гудрона снижают нагрузку для сдвига с 3,16 до 0,65 МПа и могут применяться в качестве ПС. Ведение гудрона снижает с 0,94 до 0,65 МПа, в сравнении со смесью без добавки. Смеси ПС на базе ЛГЗК:ТГЗК с 2% масс. КО, так же показали снижение нагрузки на сдвиг с 3,16 до 0,25 МПа.

Эффективность пылеподавления оценивалась измерением массы пылевых частиц, которые циклон отрывал от поверхности, обработанной ПС. В качестве пылящего материала анализу подверглись образцы песка, угля и уррита. В таблице 3 приведены данные анализа уноса пылевых частиц, до обработки профилактических средств, после обработки.

Таблица 3 - Результаты анализа уноса пылевых частиц ветровой эрозии

Образцы ПС	Песок			Уголь			Уррит		
	До	После	% ун	До	После	% ун	До	После	% ун
ВАО	1200	1178,2	1,81	1200	1157,88	3,51	1200	1146,5	4,50
ТГЗК:ЛГЗК:КО 5%	1200	1154,4	3,80	1200	1146	4,50	1200	1140,4	4,95
ТГЗК:ЛГЗК:Г 5%	1200	1155,4	3,71	1200	1147,8	4,35	1200	1142,8	4,76
ТГКК:ЛГКК:КО 5%	1200	1154,4	3,80	1200	1146	4,50	1200	1140,6	4,95
ТГКК:ЛГКК:Г 5%	1200	1155,7	3,69	1200	1148,04	4,33	1200	1143,1	4,74

Из таблицы 2 можно сделать выводы о том, что обработка ПС снижает унос пыли с 19.5% до 3,8 % для песка; с 47 % до 18.7 % для углей мелких фракций; с 25 % до 10,4 % для мелкодисперсного уррита – отхода

нефелинового производства. Водяные дисперсии лучше работают на нанодисперсных пылящих материалах, таких как уртит, это легко объясняется микроструктурой дисперсии, ее частицы настолько малы, что способны обволакивать самые маленькие пылевые частицы. Составы ЛГКК: ТГКК+5% ТНО лучше улавливают нано дисперсные пылевые частицы уррита, а составы ЛГЗК: ТГЗК+5% ТНО эффективно закрепляют песчаные поверхности.

В четвертой главе приведены результаты исследования винилированного алкидного олигомера в качестве компонента для получения альтернативных летних пылеподавителей. На лабораторной установке проводили процесс эмульгирования, предварительно получив ВАО методом поствинилирования в реакционную массу вводили эмульгаторы, пеногасители и нейтрализаторы, при 60°C прикапывали воду в ВАО (обратная эмульсия). В работе рассмотрено влияние интенсивности перемешивания и формы мешалки на конечные характеристики дисперсии, а именно на размер частиц дисперсии.

В четвертой главе приведены измерения структуры пленок дисперсий ВАО проводили с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа Ntegra Prima. На рисунках 12 и 13 представлены изображения пленки ВАО в различных ракурсах, из которых можно сделать вывод, что пленки получаются однородными.

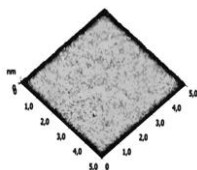


Рисунок 12 - Трехмерное изображение поверхности пленки ВАО

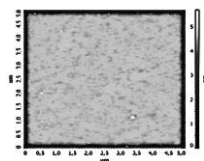


Рисунок 13 - Проекционное изображение поверхности пленки ВАО, с указанием величин профиля неровностей

В четвертой главе приведен технологический процесс компаундирования готового ПС на территории потребителя являет собой гидравлическую подачу двух потоков жидкостей (ПС - вода), при помощи центробежного насоса (рисунок 14).

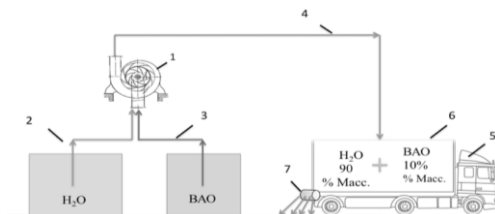


Рисунок 14 – Схематическое изображение технологии смешения ПС с водой, где: 1-ЦНС 180-212 (подача 180 м³/ч, напор 212 м., Двх. 150 мм); 2- поток воды Двх. 135 мм; 3- поток ВАО Двх. 15 мм; 4- поток смеси Двхх. 150 мм; 5- Бел АЗ; 6-бак; 7-форсунки

Технологическим решением, для постоянного орошения, полива и обеспыливания, возможно применение готовых пылеоросительных автомобилей ПМ-130 и прочих. Так же в данной главе было проведено сравнение разработанных ПС на нефтяной основе с ВАО. ВАО обладает вязкостью 10 ВУ°, при температуре 20°С, что отвечает требованиям к пылеподавателям, которые наносятся при помощи распылительного оборудования. В таблице 4 приведены результаты испытаний ПС составов разной природы.

Таблица 4 – Физико-химические свойства ПС разной природы

№	Наименование показателя	ПС на водной основе ВАО	ПС на органической основе			
			ЛГКК:ТГКК		ЛГЗК:ТГЗК	
			5% КО	5% Г	5% КО	5% Г
1	Температура застывания, °С	от 0 до -15	-52	-48	-53	-46
2	Температура вспышки, °С	Нет	100	80	79	83
3	Вязкость условная, ВУ°	10-15	13,5	12,5	13,7	14
4	Содержание органических веществ, %	3-5	100	100	100	100

Из таблицы 3 видно, что показатель температуры застывания не удовлетворяет ТУ к Универсину, поэтому решено добавить этиленгликоль что бы усовершенствовать низкотемпературные свойства ПС ВАО. Оптимальное содержание этиленгликоля в ПС составляет 15-20%. Так как состав ПС с этиленгликолем будет использоваться в зимний период времени, при температурах ниже минус 5°С, то при низкой температуре пары этиленгликоля не смогут образовываться.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования показали эффективность и целесообразность применения профилактических средств как для предотвращения примерзания, прилипания и смерзания влажных горных масс к металлическим поверхностям, так и для борьбы с пылеобразованием. Основные научные положения диссертации и приведенные технические разработки способствуют дальнейшему развитию научных основ и теории управления механикой нефтяных дисперсных систем с целью улучшения низкотемпературных свойств разрабатываемых профилактических средств, а полученные результаты могут быть рекомендованы при проведении научно-исследовательских и проектных работ по борьбе с пылением на открытых горных разработках.

В результате проведенного исследования в заключении можно сделать ряд выводов:

1. В результате проведения глубокого анализа научно-технической и патентной литературы выявлены основные проблемы горной промышленности России особенно в районах Крайнего Севера и Арктической зоны, связанные с прилипанием, примерзанием и смерзанием влажных углей, горных и вскрышных пород к металлическим поверхностям горно-транспортного оборудования и усиленным пылеобразованием при их добыче, переработке, транспортировке. Для решения данных задач разработаны универсальные составы на нефтяной и водной основах,

позволяющие в зимний и летний период времени решить двудединую проблему повышения эффективности добычи и перевозок твердых сыпучих материалов горно-транспортным оборудованием и улучшения экологической обстановки за счет уменьшения пылеобразования на временных карьерах и автодорогах.

2. В результате проведенных исследований основных физико-химических (вязкостных и низкотемпературных) свойств различных композиционных составов ПС на основе смеси легких и тяжелых газойлей деструктивных процессов - каталитического крекинга и замедленного коксования, взятых в соотношении 1:1, в зависимости от добавления в них ТНО (крекинг-остатка и гудрона) в количестве от 2 масс. % до 70 масс. % подтвержден механизм депрессорного и загущающего действия нефтяных остатков в смеси с газойлевыми фракциями термодеструктивных процессов; отобраны опытные образцы, которые отвечают существующим техническим условиям на ПС под названием «Ниогрин», «Северин» и «Универсин».

3. На основе изучения влияния на величину депрессии температуры застывания (ТЗ) ПС группового углеводородного состава дистиллятных фракций - легких и тяжелых газойлей деструктивных процессов и их смесей, и концентрации загущающей и депрессорной присадки - ТНО (крекинг-остаток и гудрон), установлено, что при меньшем количестве твердых парафиновых углеводородов в газойлях каталитического крекинга (3,14% масс.) снижение ТЗ в смесях ЛГКК:ТГКК (1:1) при концентрации 5% масс. КО происходит на 18°С, (с минус 35°С до минус 53°С), а гудрона в этой же дисперсионной среде - на 11°С. При наполнении ТНО смеси легких и тяжелых газойлей замедленного коксования (1:1), содержащих большее количество твердых парафиновых углеводородов (5,3 масс. %) по сравнению с газойлями каталитического крекинга (3,14 масс. %), температура застывания ПС снижается всего лишь на 6°С. Показано также влияние содержания ароматических углеводородов, в особенности моно- и полициклической ароматики, на растворяющую способность ДС и ее приемистость к депрессорным присадкам, а также структуры и свойств ДФ - асфальтенов крекинг-остатка и гудрона на величину депрессию температуры застывания ПС, которое заключается в снижении температуры застывания на 18 °С.

4. В результате изучения влияния температуры окружающей среды и концентрации ТНО в нефтяных смесях на поверхностные свойств различных составов НДС: поверхностное натяжение (ПН), краевой угол смачивания (КУ), работу адгезии, подтверждено предположение о единстве механизма адсорбции САВ КО и гудрона на твердых кристаллах парафиновых углеводородов ДС и на металлических поверхностях, объясняющего экстремальные снижения ПН, КУ, работы адгезии и ТЗ в широком диапазоне температур и нагрузок. Механизм взаимодействия ПС на нефтяной основе заключается в том, что в результате адсорбции дисперсной фазы НДС на твердой поверхности (песок, пыль, уголь, вскрышные породы, металл) перевозимых материалов и оборудования происходит формирование (образование) прочного граничного адсорбционного слоя из наиболее поверхностно-активных лиофильных компонентов ТНО (смола, асфальтенов), который предотвращает прямой контакт воды и горных пород или металла за счет гидрофобизации твердой поверхности в широком диапазоне температур окружающей среды (от 20°С до минус 45°С) и

нагрузок. Доказано, что САВ КО более эффективны чем САВ гудрона, так как введение КО в оптимальной концентрации 5 масс. % в смесь на базе ЛГЗК:ТГЗК (1:1) снижает поверхностное натяжение с 34 до 27 Дж/мм², а введение гудрона в той же концентрации в ту же смесь снижает поверхностное натяжение с 34 до 30 Дж/мм² при температуре 20°С.

5. Исследованы трибологические (смазывающие) характеристики разработанных ПС посредством измерения диаметра пятна износа (ДПИ) на ЧШМ. В смесях ЛГКК:ТГКК (1:1) при добавлении гудрона в концентрации 2 %. масс. ДПИ уменьшается с 0,807 до 0,762 мм, а при добавлении 5 % увеличивается до 0,803 мм. Повышение смазывающих свойств КО находит свое объяснение в различной структуре, молекулярной массе ТНО и концентрации ПМЦ (4,89 КО на 1 г/1018, а у гудрона 3,04 на 1 г/1018) асфальтенов КО и гудрона. Оптимальными составами с точки зрения низкотемпературных, поверхностных, адсорбционных, смачивающих и смазывающих свойств являются смеси, содержащие в своем составе ЛГКК:ТГКК с КО и Г от 2 до 10 масс. % и ЛГЗК:ТГЗК с КО и Г от 2 до 10 масс. % Исследованы защитные свойства разработанных ПС моделированием процесса выгрузки вагонов с влажными минеральными материалами в лабораторных условиях. Проведён ряд испытаний с кварцевым песком (95–99,8 % оксида кремния SiO₂), каменным углём (86% углерода; 0,5% серы; 32,4% летучих веществ; золы —4,3%) и уритом (руда для получения глинозёма и ряда попутных продуктов (соды, цемента), содержащая оксиды металлов. Смеси на основе ЛГКК:ТГКК с 5% масс. гудрона снижают нагрузку для сдвига с 3,16 до 0,65 МПа. Смеси ПС на базе ЛГЗК:ТГЗК с 2 масс. % КО также показали снижение нагрузки на сдвиг с 3,16 до 0,25 МПа. Для предотвращения прилипания, примерзания и смерзания влажных сыпучих материалов рекомендуется применять профилактические смазки на базе газойлей каталитического крекинга и замедленного коксования с содержанием крекинг-остатка или гудрона – от 2 до 5 масс. %.

6. Разработаны летние экологически чистые пылеподаватели из альтернативных источников сырья на базе водной дисперсии винилированного алкидного олигомера; изучен химизм синтеза ВАО, подобраны оптимальные условия эмульгирования, исследованы физико-химические свойства полученных ВАО. Исследована молекулярная структура ВАО, построены 3D-модели молекулы ВАО. Установлено, что в среднем молекула ВАО имеет молекулярную массу порядка 2800-3300 у.е., размер частиц полученной дисперсии равен 10 нм, что объясняет повышенную пылеулавливающую способность, коалесцирующую способность, высокую устойчивость дисперсии и ее способность улавливать мелкие пылевые частицы. Изучена физико-химическая природа механизма пленкообразования из водных дисперсий ВАО и органических растворов. Показано, что пленкообразование из ВАО идет по двум механизмам: за счет физического отверждения (испарения растворителя) и за счет окислительной полимеризации кислородом воздуха. Эффективные защитные покрытия с толщиной до 70 мкм в отвержденном состоянии за один слой, что подтверждено результатами стендовых эксплуатационных испытаний.

7. Проведено сравнение физико-химических и эксплуатационных свойств ПС на основе водной дисперсии ВАО и на нефтяной основе. Показано, что ПС на основе водной дисперсии ВАО имеют преимущество

по противопожарным и экологическим свойствам. Кроме того, ВАО закрепляет мелкодисперсные поверхности почти в два раза лучше, чем органические ПС, но ввиду высокого содержания в них воды и ее замерзания при низких температурах могут использоваться лишь в летний или теплый осенний и весенний период. Профилактические средства на нефтяной основе используются в первую очередь в качестве смазочных материалов для обработки горно-транспортного оборудования для предотвращения их прилипания, смерзания и примерзания друг с другом и к металлическим поверхностям, они более эффективны для обработки углей, крупнодисперсных пылящих материалов и более эффективны в зимний период времени из-за низкой температуры застывания, а следовательно разработанные составы не являются конкурирующими, так как их области применения различны.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИСЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК

1. Кондрашева Н.К. Получение и исследование специальных нефтепродуктов для горнодобывающей промышленности / **Е.В. Киреева**, Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2016. – № 37(63). – С. 85–89.
2. Kondrasheva, N.K. Refinery Byproducts in Dust Suppression and the Prevention of Rock Adhesion and Freezing at Mines / N.K. Kondrasheva, O.V. Zyryanova, **E.V. Kireeva**, A. S. Ivkin // Coke and Chemistry. – 2016. - Vol. 59. - No. 9. - PP. 338–344. (ВАК, Scopus).

Кондрашева, Н.К. Исследование влияния группового углеводородного состава на качество профилактических средств/Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, Е.В. Киреева // DOI: 0.3103/S1068364X16090040 // Кокс и Химия. – 2016. – № 9. – С. 24-30.

3. Кондрашева, Н.К. Пленкообразующие дисперсии на водной основе для пылеулавливающих составов / Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, **Е.В. Киреева**, А.С. Дринберг, Г.Р. Неведский, А.Н. Никандров // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2018. – № 7-8. – С. 42-45. (ВАК, СА(pt)).
4. Кондрашева, Н.К. Исследование поверхностных и адгезионных свойств граничных слоев профилактических смазок на металлической поверхности/ Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, **Е.В. Киреева**// Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2019. - Т. 62. - № 3. - С. 70-75. (ВАК, Scopus, WoS).

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Web of Science:

1. Kondrasheva, N.K. Special purpose products for mining industry enterprises/ N.K. Kondrasheva, O.V. Zyryanova, **E.V. Kireeva** // Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: «RRI 2016 The European Proceedings Of Social & Behavioral Sciences». - 2017. Volume. № 378. - PP. 451- 456. (WoS).

Кондрашева, Н.К. Продукция специального назначения для предприятий горнодобывающей промышленности / Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, **Е.В. Киреева**.–DOI:10.15405/epsbs.2017.07.02.58// Серия

конференций: «ПРИ – 2016», Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – 2017. – №378. – С. 451-456.

2. Kondrasheva, N. K. Dust decomposition during extraction of minerals by the open method / N.K. Kondrasheva, O.V. Zyryanova, **E.V. Kireeva**. - DOI: 10.5593/sgem2018/1.3/S03.043 // 18th International Multidisciplinary Scientific Geoconferences SGEM 2018 Conference Proceedings. - 2018. - pp. 335-342.

Кондрашева, Н.К. Пылеподавление при добыче полезных ископаемых открытым способом / Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, **Е.В. Киреева**. - DOI: 10.5593/sgem2018/1.3/S03.043 // Сери конференций: 18 Международная мультидисциплинарная конференция «SGEM 2018 Conference Proceedings». -2018. - С. 335-342.

Патенты:

1. Патент №2621333 Российская Федерация, МПК С09К 3/22 (2006.01), E21F 5/02 (2006.01) Профилактическое средство для закрепления эрозионно опасных пылящих поверхностей в условиях низких температур; № 2015150874; заявл. 26.11.2015; опубл. 02.06.2017, Бюл. № 16/ Кондрашева Н.К., Зырянова О.В., **Киреева Е.В.**, Ивкин А.С.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. – 7 с.

2. Патент № 2639781 Российская Федерация, МПК С09К 3/18 (2006.01) Профилактическое средство для предотвращения прилипания, примерзания и смерзания вскрышных горных пород; № 2017117119; заявл. 16.05.2017; опубл. 22.12.2017, Бюл. № 36 / Кондрашева Н.К., Зырянова О.В., **Киреева Е.В.**; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. – 6 с.

3. Патент № 2685671 Российская Федерация, МПК С09К 3/18 (2006.01) E21F 5/06(2006.01) Профилактическая смазка для предотвращения прилипания, примерзания и смерзания вскрышных горных пород; № 2018122874; заявл. 22.06.2018; опубл. 22.04.2019, Бюл. № 12/ Кондрашева Н.К., Зырянова О.В., **Киреева Е.В.**; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. – 6 с.

4. Патент № 2612281 Российская Федерация, МПК С09К 3/18 (2006.01) Способ получения профилактического средства для предотвращения прилипания, примерзания и смерзания вскрышных горных пород; № 2015145927; заявл. 26.10.2015; опубл. 06.03.2017, Бюл. № 7/ Кондрашева Н.К., Зырянова О.В., Ивкин А.С., **Киреева Е.В.**; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. – 6 с.